ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 AVRIL 1908.

PRÉSIDENCE DE M. H. BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un isomère du diphénylcamphométhane et les conditions de sa formation.* Note de MM. **A. Haller** et **E. Bauer**.

Dans notre dernière Communication ([1]) nous avons montré que le produit qu'on obtient en faisant agir le bromure de phénylmagnésium sur une solution éthérée de benzylidènecamphre était identique à celui préparé par réduction du diphénylcamphométhylène $C^8H^{14}\Big\langle\begin{matrix} C = C\langle\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \\ | \\ CO \end{matrix}$, corps dont la constitution se déduit de sa préparation même.

Nous avons, par suite, assigné à ce dérivé la formule

$$C^8H^{14}\Big\langle\begin{matrix} CH.CH\langle\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \\ | \\ CO \end{matrix},$$

et l'avons appelé *diphénylcamphométhane*.

Nous croyons devoir rappeler que, pour obtenir ce dérivé par la deuxième méthode, il convient d'opérer la réduction au moyen de l'amalgame de sodium en solution alcoolique acide jusqu'à ce que le produit soit complètement blanc. L'opération est assez longue et la réduction demande à être renouvelée à plusieurs reprises.

([1]) A. Haller et E. Bauer, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 971.

I. *Réduction du diphénylcamphométhylène en solution alcaline.* — Si, au lieu de réduire le dérivé méthylénique en solution acide, on opère en solution alcaline et à chaud, on obtient un corps cristallisant au sein de la plupart des solvants organiques en très beaux cristaux, dont le point de fusion, situé à 136°, diffère d'environ 30° de celui du diphénylcamphométhane décrit dans notre dernière Note.

Or la composition de ce nouveau produit est exactement la même que celle du dérivé fondant à 106°-107°. Il ne peut par conséquent être que son produit de transformation isomérique.

On peut d'ailleurs le produire très facilement en faisant bouillir avec de la potasse en solution alcoolique du diphénylcamphométhane fondant à 106°-107°, que ce dernier provienne de la réduction, en liqueur acide, du diphénylcamphométhylène, ou qu'il soit obtenu par action directe du bromure de phénylmagnésium sur le benzylidènecamphre.

La même transformation se produit quand on chauffe le dérivé fondant à 106°-107° avec de l'amidure de sodium au sein du toluène. Il se produit en même temps de petites quantités d'un acide fondant à 145°.

II. La composition des deux corps $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\,CH(C^6H^5)^2\\ |\\ CO\end{array}\right.$ étant la même, il restait à trouver la nature de leur isomérie.

Nous avons d'abord pensé qu'elle pouvait résider dans une sorte de tautomérie représentée par les formules

$$(I)\qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\,CH=(C^6H^5)^2\\ |\\ CO\end{array}\right. ,$$

$$(II)\qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C-CH=(C^6H^5)^2\\ \|\\ COH\end{array}\right. ,$$

ce qui ferait du produit (I) une cétone et du corps (II) un énol.

D'autres conditions de production de l'isomère fondant à 136° justifiaient, dans une certaine mesure, cette manière de voir. Dans ses belles recherches sur l'action des composés organomagnésiens sur les aldéhydes et les cétones non saturées, M. Kohler [1] a montré que, lorsqu'on traite le produit de la réaction du phénylbromure de magnésium sur la benzalacétophénone par du chlorure de benzoyle, on obtient un éther benzoïque, saponifiable par

---

[1] KOHLER, *Amer. Chem. Journ.*, t. XXXI, p. 642.

les alcalis et les acides, dont la formation est représentée par les équations

$$C^6H^5CH = CHCOC^6H^5 + C^6H^5MgBr$$
$$= (C^6H^5)^2 - CHCH = C(OMgBr)C^6H^5,$$

$$(C^6H^5)^2CH - CH = C\begin{matrix}\diagup OMgBr \\ \diagdown C^6H^5\end{matrix} + C^6H^5COCl$$
$$= (C^6H^5)^2CHCH = C(OCOC^6H^5)C^6H^5 + MgClBr,$$

$$(C^6H^5)^2CH - CH = C(OCOC^6H^5)C^6H^5 + KHO$$
$$= (C^6H^5)^2CHCH^2COC^6H^5 + C^6H^5CO^2K.$$

Quand on soumet le benzylidènecamphre à la même série de réactions, on obtient un dérivé analogue à celui de la diphénylpropiophénone de M. Kohler.

On opère de la façon suivante :

A 2^g de poudre de magnésium et 200^g d'éther absolu on ajoute 18^g de benzine monobromée, étendue de deux fois son volume d'éther, et une trace d'iode. Après avoir chauffé le mélange dans un appareil à reflux pendant 2 heures, on y introduit une solution éthérée de benzylidènecamphre et l'on maintient le tout à l'ébullition durant 1 heure. On additionne ensuite le liquide de 12^g de chlorure de benzoyle dilué dans l'éther et l'on chauffe à nouveau pendant 4 heures. On laisse refroidir. Sans tenir compte du précipité blanc formé au cours de la dernière réaction, on ajoute au mélange de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, on agite le tout et laisse reposer dans un entonnoir à robinet. La couche aqueuse et acide est séparée du liquide éthéré, et ce dernier est distillé.

Le résidu, soumis à un traitement à la vapeur d'eau, pour éliminer l'excès de bromure de phényle et aussi des traces d'acide benzoïque, fournit enfin une masse jaune et cireuse qu'il suffit de broyer dans un mortier avec un peu d'éther. Elle se transforme dans ces conditions en un produit blanc et pulvérulent qu'on dissout dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, le dérivé benzoylé se dépose sous la forme de cristaux microscopiques réunis souvent en mamelons et fondant à 72°-73°.

La composition de ce corps répond à la formule $C^{30}H^{30}O^2$ et sa synthèse peut être représentée par les équations

$$C^8H^{14}\begin{matrix} - C = CH - C^6H^5 \\ \diagdown \overset{|}{CO} \end{matrix} + C^6H^5MgBr = C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup C - CH\begin{matrix}\diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^6H^5\end{matrix} \\ \parallel \\ \diagdown CO(MgBr)\end{matrix},$$

$$C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup C - CH(C^6H^5)^2 \\ \parallel \\ \diagdown CO(MgBr)\end{matrix} + C^6H^5COCl = C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup C - CH(C^6H^5)^2 \\ \parallel \\ \diagdown CO(COC^6H^5)\end{matrix} + MgClBr.$$

Le *benzoate de diphénylcamphométhane* est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau.

Il a été saponifié de diverses manières. On l'a chauffé d'abord avec une solution alcoolique de potasse et le produit de la réaction, traité par l'eau, a laissé, comme résidu insoluble, un corps qui, mis à cristalliser dans l'alcool, s'est déposé sous la forme d'octaèdres fondant à 136°-137° et ayant la même composition que le diphénylcamphométhane décrit précédemment.

La saponification a aussi été effectuée à basse température en abandonnant, pendant quelques jours, un mélange équimoléculaire du dérivé benzoylé et d'alcoolate de soude. Le produit isolé montrait le même point de fusion 136°-137°. La saponification ammoniacale à 180° conduit au même résultat. Elle a enfin été effectuée en solution acide. A cet effet, on a chauffé à 150°, en tubes scellés, la combinaison benzoylée avec de l'acide chlorhydrique en solution concentrée. Séparé de l'acide benzoïque formé, le dérivé obtenu fondait également à 136°-137° après quelques cristallisations dans l'alcool.

III. La préparation de l'isomère fondant à 136°-137° semble donc militer en faveur de la constitution énolique de la molécule. Toutefois, si l'on essaye de reproduire le composé benzoylé en faisant agir du chlorure de benzoyle sur un mélange de ce composé et d'alcoolate de soude, on échoue, quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère. Il en est de même quand on traite cet isomère par du chlorure de benzoyle et de la pyridine. On le retrouve intact avec le même point de fusion.

Traité dans les mêmes conditions, en présence de la pyridine, le dérivé fondant à 106°-107° ne réagit pas davantage avec le chlorure de benzoyle et se retrouve avec ses propriétés primitives. Si au contraire on tente la benzoylation sur le produit sodé par de l'alcoolate de soude, une partie du composé, fondant primitivement à 106°-107°, se trouve transformée en son isomère de point de fusion 136°.

IV. Nous avons essayé de résoudre le problème au moyen des données optiques et avons fait déterminer le pouvoir réfringent (1) des deux isomères au sein du toluène.

Nous donnons dans le Tableau suivant non seulement les nombres trouvés pour les deux diphénylcamphométhanes, mais encore ceux se rapportant au dérivé benzoylé et au diphénylcamphométhylène.

---

(1) Nous devons ces déterminations à l'obligeance de M. Chéneveau.

	R_D M. observé.	R_D M. calculé pour $C^{23}H^{26}O''\|_{6}^{=}$.	R_D M. calculé pour $C^{23}H^{26}O'\|_{7}^{=}$.
Diphénylcamphométhane fondant à 106°-107°	98,39	97,35	98,29
Diphénylcamphométhane fondant à 136°-137°	98,87		
		Calculé pour $C^{30}H^{30}O'O''\|_{10}^{=}$.	
Benzoate de diphénylcamphométhane	130,82	127,40	»
		Calculé pour $C^{23}H^{24}O''\|_{7}^{=}$.	
Diphénylcamphométhylène...	102,10	96,96	»

Étant donné le poids moléculaire élevé des deux isomères, nous pouvons considérer qu'ils ont, à peu de chose près, le même pouvoir réfringent.

Mais, bien que ces nombres se rapprochent de ceux d'un diphénylcamphométhane énolique $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C - CH(C^6H^5)^2\\ \Vert\\ OH\end{array}\right.$, et leur soient même supérieurs, rien ne nous autorise à admettre que telle est bien la constitution de ce composé. L'un de nous a, en effet, trouvé avec M. Muller [1] que la fixation, sur le camphre, de radicaux aromatiques suffit parfois pour exalter le pouvoir réfringent moléculaire d'une unité, bien que le composé soit saturé.

Il en est ainsi, par exemple, du benzylcamphre $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.CH^2C^6H^5\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$ qui, à la dilution de 3,455 pour 100 dans le toluène, accuse une

$$R_D M. = 74,00,$$

alors que la formule $C^{17}H^{22}O''|_{3}^{=}$ exige 73,05. Ajoutons que, dans les mêmes conditions, la R_DM. du benzylidènecamphre $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CH.C^6H^5\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$, com-

(1) A. Haller et P.-Th. Muller, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 1006. Dans ce Mémoire, il s'est glissé des erreurs. Au lieu de : benzylidènecamphre $C^{17}H^{20}O''|_{3}^{=}$ et de pipéronylidènecamphre $C^{18}H^{22}O''O^{<}|_{3}^{=}$, il faut lire : benzylcamphre $C^{17}H^{22}O''|_{3}^{=}$ et pipéronylcamphre $C^{18}H^{22}O''O_{2}^{<}|_{3}^{=}$.

posé manifestement non saturé, est de 77,21, tandis que le calcul conduit à

$$R_D M. = 72,65.$$

Quant au benzoate de diphénylcamphométane et au diphénylcamphométhylène, leur réfraction moléculaire est notablement supérieure à celle qu'indique la théorie pour les formules $C^{30}H^{30}O'O''|^{=}_{10}$ et $C^{23}H^{24}O''|^{=}_{7}$ qui représentent des composés non saturés.

En résumé, ces recherches montrent :

1° Que le diphénylcamphométhane fondant à 106°, quelle que soit sa provenance, peut être transformé en son isomère fondant à 136°-137°;

2° Qu'il se forme un benzoate de diphénylcamphométhane, quand on traite le produit de la réaction du bromure de phénylmagnésium sur le benzylidènecamphre par du chlorure de benzoyle;

3° Que ce benzoate fournit, par saponification, de l'acide benzoïque et le même diphénylcamphométhane, fondant à 136°-137°, que celui résultant de la transformation de l'isomère fondant à 106°;

4° Qu'aucune réaction ni aucune mesure ne permettent, jusqu'à présent, de se prononcer sur la véritable fonction des deux isomères.

Ces recherches sont continuées sur des homologues supérieurs des molécules que nous venons d'étudier.

MINÉRALOGIE. — *Sur une nouvelle espèce minérale, provenant du Congo français.* Note de M. A. Lacroix.

On ne connaît actuellement dans la nature qu'un seul silicate de cuivre cristallisé, la *dioptase* (SiO^4CuH^2); la *chrysocole* est amorphe et de composition incertaine, car si quelques analyses conduisent à la formule SiO^4CuH^2, H^2O, le plus grand nombre d'entre elles mettent en évidence des mélanges de diverses substances.

Je me propose dans cette Note de décrire un nouveau silicate de cuivre qui, pour n'avoir pas été trouvé jusqu'à présent en cristaux déterminables, n'en a pas moins une structure cristalline et une composition constante. Il provient de la mine de cuivre de Mindouli (Congo français). Mon attention a été appelée sur lui, dès 1892, par des échantillons accompagnant ceux de dioptase, dont j'ai étudié [1] les formes et les propriétés optiques. Ces pre-

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXIV, 1892, p. 1384.

miers échantillons étant très impurs, j'avais remis leur analyse à plus tard : je puis aujourd'hui l'achever, grâce à quelques excellents spécimens, que je viens de trouver dans une collection de minéraux congolais, récemment offerte au Muséum par MM. Lucas et Planche.

Le minéral se présente sous trois aspects et dans trois gangues distinctes : 1° en concrétions d'un bleu foncé, à surface mamelonnée et à structure fibreuse très serrée, recouvrant des rhomboèdres spathiques de calcite et supportant de gros cristaux de dioptase; 2° en sphérolites d'un bleu pâle, formés d'aiguilles peu cohérentes, enveloppées par de la malachite et de l'argent natif, eux-mêmes implantés sur de la cuprite; cette association remplit des veinules dans un calcaire compact, imprégné de chalcosite; 3° en fibres d'un bleu clair, atteignant 4^{cm} de longueur, se trouvant seules dans les fentes d'un grès; cette variété asbestiforme forme aussi dans le grès lui-même de petites veinules fibreuses, qui rappellent celles du chrysotile dans la serpentine.

Ces différences de couleur et d'aspect sont dues seulement aux variations du degré d'agrégation des fibres élémentaires du minéral; une fois dissociées mécaniquement et examinées au microscope, elles se montrent identiques dans les trois cas.

En lumière polarisée parallèle, elles s'éteignent suivant leur allongement, qui est de signe positif; le plan des axes optiques coïncide avec l'allongement; la bissectrice aiguë paraît être positive; l'écartement des axes optiques n'a pu être mesuré avec précision, pas plus que la biréfringence, voisine de 0,04 $(n_g - n_p)$, à cause de la difficulté que l'on éprouve à tailler ce minéral fibreux; la réfringence est un peu supérieure à celle de la dioptase, dont l'indice $n_g = 1,697$. Il existe un pléochroïsme net, dans les teintes bleues, avec maximum suivant n_g.

Le minéral renferme seulement de la silice, du cuivre et de l'eau qui ne part qu'au rouge. Les propriétés pyrognostiques sont celles de la dioptase, mais les deux minéraux se distinguent par la façon dont ils se comportent vis-à-vis des acides; tandis que la dioptase est facilement décomposée en donnant de la silice gélatineuse, le nouveau minéral ne s'attaque qu'avec difficulté et sans faire gelée.

L'analyse suivante (*a*) de la première variété, la plus pure, a été faite par M. Pisani. La densité est de 3,36; ce nombre est probablement un peu trop faible; il est difficile en effet d'éliminer complètement les bulles d'air microscopiques que retient le minéral, grâce à sa structure fibreuse. En *b*, je donne la composition théorique, calculée d'après la formule qui est dis-

cutée plus bas :

	a.	b.
SiO^2	37,16	36,04
CuO	59,20	59,46
FeO	traces	»
H^2O	4,50	4,50
	100,86	100,00

Cette composition diffère de celle de la dioptase ($SiO^2 = 38,2$; $CuO = 50,4$; $H^2O = 11,4$); elle correspond à la formule

$$12\,SiO^2, 15\,CuO, 5\,H^2O = Si^{12}O^{44}Cu^{15}H^{10},$$

dans laquelle l'eau doit être considérée comme basique. Le rapport d'oxygène de la silice et des bases est $6:5$; le minéral appartient donc au petit groupe des silicates intermédiaires entre les ortho- et les métasilicates; il est à rapprocher en particulier de la *ganomalite*, dont la formule peut être mise sous la forme

$$12\,SiO^2, 12\,PbO, 8\,(Ca, Mn)O = Si^{12}O^{44}Pb^{12}(Ca, Mn)^8.$$

Peut-être pourrait-on considérer ce minéral comme un métasilicate basique, dont on écrirait la formule : $(SiO^3)^{12}Cu^7(Cu.OH)^8H^2$?

Quoi qu'il en soit, il constitue une nouvelle espèce, que je propose de désigner sous le nom de *planchéite*, en l'honneur de M. Planche, auquel je dois les meilleurs des matériaux étudiés.

Les parties du gisement de Mindouli actuellement reconnues sont constituées par de la chalcosite argentifère compacte, formant des amas ou imprégnant un calcaire, qui repose lui-même sur des grès. Au voisinage de la surface, la chalcosite se transforme en malachite [1], en passant parfois par l'intermédiaire de cuprite. L'argent s'isole sous forme native, en lames ou en cristaux, dans lesquels domine l'octaèdre.

La dioptase se trouve plus près encore de la surface, soit en rognons isolés au milieu d'argiles rouges, soit dans les géodes de filonnets de calcite spathique, qui traversent les calcaires minéralisés; elle y est parfois associée à

---

(1) Cette malachite se présente en aiguilles ou en cristaux, parfois très nets; on la trouve aussi à Mindouli, au contact des grès et du calcaire, en épaisses croûtes concrétionnées et fibreuses rappelant celles de Sibérie. Sous cette forme, elle constitue le minerai exploité jadis par les indigènes à l'aide d'innombrables petits puits.

de petits cristaux de *quartz hyalin*, de *calcite*, d'*argent natif*, à de très gros cristaux de *cérusite*, à de la *chrysocole*, plus rarement à de la *willémite* ou à de la *fluorine*.

Comme autres minéraux accessoires de ce gisement, je signalerai la *chessylite*, la *pseudomalachite* (lunnite), la *wulfénite* et surtout de magnifiques cristaux de *pyromorphite* jaune, se trouvant seuls ou associés à la malachite et beaucoup plus rarement à la dioptase.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la perception du relief et de la profondeur dans l'image simple des épreuves photographiques ordinaires. Conditions et théorie de cette perception.* Note de M. A. Chauveau.

Le titre de la présente Note pourrait être complété par le sous-titre suivant, qui en fait pressentir nettement la signification et la portée physiologiques : *De la propriété stéréogénique des images rétiniennes, dissociées par cessation de la convergence des deux axes optiques sur la surface d'une épreuve photographique simple. Extériorisation de ces deux images rétiniennes, avec projection de leurs détails aux plans respectifs qu'ils occupent dans la profondeur de l'espace photographié.*

J'ai été incité à publier cette Note, dont, depuis bien longtemps déjà, je possède la plupart des éléments, par la très remarquable et très importante Communication de M. Lippmann sur les *Photographies intégrales*. Il se demande, dans cette Communication, « *s'il est possible de constituer une épreuve photographique de telle façon qu'elle nous représente le monde extérieur s'encadrant, en apparence, entre les bords de l'épreuve comme si ces bords étaient ceux d'une fenêtre ouverte sur la réalité* ». On sait comment M. Lippmann a donné la solution intégrale de ce problème, en substituant, à l'appareil photographique ordinaire, la multitude des petites chambres noires obtenues par le gauffrage des deux faces du film récepteur.

Cette magistrale étude de M. Lippmann provoquera sans doute d'autres recherches. Elle est une occasion pour moi de montrer *par quel mécanisme la sensation de la fenêtre ouverte sur la réalité peut aussi être donnée par les épreuves photographiques simples*.

Il est un cas, en effet, où l'on y fait apparaître inévitablement, en dimensions nécessairement plus ou moins réduites, à la place qu'ils occupent dans l'espace, les divers objets que représentent ces épreuves photographiques simples. C'est le cas, signalé dans le sous-titre ci-dessus, où, grâce au procédé

bien connu que rappelle ce sous-titre, l'épreuve regardée est vue double, parce que les deux images rétiniennes de cette épreuve cessent d'être exactement superposées et fusionnées ensemble.

Rien ne peut empêcher qu'alors, en vertu des lois de l'extériorisation, ces deux images ne se projettent chacune, au dehors de l'œil, sur le prolongement de l'axe optique, non seulement en *largeur* et en *hauteur*, mais encore en *profondeur*, de manière à donner une vive sensation de relief. Si donc l'épreuve représente un paysage, la suppression de l'une de ces images rétiniennes, par l'occlusion de l'œil correspondant, fait que l'autre image donne *la sensation d'une réduction du paysage lui-même, encadré par les bords de l'épreuve, simulant ceux d'une fenêtre ouverte par laquelle serait contemplé ce paysage réduit.*

Ces intéressantes apparences dépendent exclusivement du fait fondamental sur lequel cette Note est destinée à appeler l'attention, c'est-à-dire l'influence de la dissociation des images rétiniennes, excitées par la vue d'une épreuve photographique simple, sur *la propriété stéréogénique* de ces images.

Fusionnées par la convergence des axes optiques sur la surface de l'épreuve photographique, ces deux images rétiniennes produisent l'image-résultante unique et plane que tout le monde connaît.

Dissociées par translation de la convergence des axes optiques au delà de l'épreuve regardée, elles donnent toujours, souvent même avec une étonnante netteté, les sensations de relief et de profondeur signalées tout à l'heure.

Pourquoi les épreuves photographiques ordinaires se prêtent-elles à la constatation de tels faits, qui contrastent d'une manière si prodigieusement paradoxale, en apparence, avec ceux qui sont fournis par l'association des images non symétriques de la double épreuve stéréoscopique? Il suffit, pour se mettre en état de répondre à la question, de ne pas oublier un fait notable qui est d'observation courante. La vision binoculaire n'est pas nécessaire à l'appréciation du relief et des distances; elle n'est capable que d'améliorer cette appréciation.

Or la représentation photographique de notre paysage n'est qu'un récepteur intermédiaire, une sorte de relais entre l'œil et le paysage. Celui-ci, en effet, s'est imprimé en réduction sur la plaque sensible comme il l'eût fait sur la rétine, si l'œil s'était substitué à l'objectif photographique. Il en résulte que, si le regard, au lieu de se porter directement sur le paysage, s'arrête sur l'épreuve qui le représente, c'est une image, réduite également, de cette première réduction qui s'imprime sur les rétines. Chacune d'elles,

fonctionnant isolément, est alors en possession de la propriété de faire voir en petit le paysage photographié comme est vu, en sa grandeur naturelle, le paysage vrai directement regardé.

Il en est ainsi parce que les images rétiniennes fournies par l'épreuve photographique se comportent, dans leur extériorisation, exactement comme les images rétiniennes formées directement par le paysage. Dans les deux cas, la réversion dioptrique et l'extériorisation reportent dans l'espace, à leurs plans respectifs, tous les points du paysage. L'espace et les objets qui l'occupent sont vus avec les trois dimensions, hauteur, largeur et *profondeur*. Ce *report* s'effectue en grandeur vraie lorsque les images rétiniennes retournent au paysage réel d'où elles procèdent directement; en grandeur plus ou moins réduite, quand ces images rétiniennes du paysage se forment et s'extériorisent par l'intermédiaire de l'épreuve photographique où la représentation du paysage a été d'abord fixée.

Voilà comment cet intermédiaire possède l'aptitude à provoquer la sensation du relief dans des images rétiniennes dissociées.

Quant à la suppression instantanée de la propriété stéréogénique de ces images, au moment de leur réassociation sur le plan de la surface de l'épreuve, elle s'explique par l'impossibilité où se trouve l'image-résultante d'être reportée au delà de ce plan. C'est une limite infranchissable imposée à son extériorisation. Ainsi arrêtée par ce plan, l'image-résultante ne peut donner la sensation de la profondeur. Les dimensions de surface, hauteur et largeur, sont les seules dont cette image permette la perception nette.

Disons maintenant comment il est possible à tout observateur de constater couramment l'aptitude des photographies simples ordinaires à fournir de très vives et très nettes perceptions de relief et de profondeur.

Tous les procédés se ramènent à la réalisation d'une seule et même condition : la dissociation des deux images rétiniennes, complétée par l'obscurcissement de l'une de ces images, pour que l'autre, l'image dominatrice, se manifeste dans toute sa netteté, avec l'aspect naturel des objets et des lieux représentés.

Il suffira de quelques indications sommaires sur ces procédés :

1° Je citerai d'abord le procédé déjà employé, d'une manière purement empirique, de l'interposition d'une loupe entre l'œil et l'épreuve. Si cette interposition se produit au moment où le regard, concentré sur la surface de celle-ci, la voit plane, elle fait apparaître immédiatement en relief vigoureux tous les détails compris dans le champ de la lentille;

2° De même en arrive-t-il quand cette épreuve simple est placée devant les prismes d'un stéréoscope. Avec un bon choix et un arrangement convenable des prismes, c'est l'ensemble tout entier du tableau photographique qui peut être saisi à la fois par chacun des deux yeux. Tous les personnages, animaux, objets divers, paysage, etc., qui figurent dans ce tableau y sont en possession de toutes les apparences de la réalité réduite. On peut s'attacher alternativement à l'image vue par l'œil droit et à celle qui est vue par l'œil gauche. Elles font alors mieux valoir leurs reliefs et leurs profondeurs, dont la vigueur, le plus souvent, ne le cède en rien à celle des sensations de même ordre données par la vision binoculaire de la double épreuve stéréoscopique.

Pour ces remarquables et instructives constatations à l'aide du stéréoscope, nulle éducation préalable n'est nécessaire à l'appareil de la vision. Ainsi le même instrument qui procure la sensation du relief, par l'association des images rétiniennes simples de deux épreuves distinctes, donne avec autant de facilité le même résultat en procurant la dissociation des deux images rétiniennes d'une épreuve unique.

3° Plus intéressants sont les procédés où la dissociation est obtenue sans l'intervention d'appareils. Par exemple, l'examen, avec un seul œil, d'une photographie ordinaire parfaitement éclairée tarde rarement bien longtemps à faire apparaître en relief et en profondeur les détails représentés dans l'épreuve.

La dissociation des deux images rétiniennes s'est alors spontanément accomplie. Elles se montrent, en effet, simultanément, si l'on ouvre fugitivement le second œil.

Il est remarquable qu'au moment de cet examen de l'épreuve avec un œil unique, la sensation du relief et de la profondeur ne peut plus céder la place à la sensation d'une image plane. Pour cette substitution, il faut nécessairement l'intervention du second œil. Tant que cette intervention ne se produit pas, l'épreuve conserve tous ses caractères stéréoscopiques. La perception de ces caractères se continue même, sans aucune interruption, quand on substitue rapidement à l'épreuve primitive une suite nombreuse d'autres photographies. Aussi le procédé se recommande-t-il, par sa sûreté et sa simplicité, à la masse des observateurs.

4° Mais on a surtout avantage à disjoindre volontairement les images rétiniennes auxquelles on veut communiquer ainsi l'aptitude à fournir la sensation du relief.

L'observateur, placé en face de l'épreuve photographique, que nous supposerons représenter un paysage, peut, à son gré, faire converger ses axes optiques soit sur la surface même de l'épreuve, soit au delà.

Dans le premier cas, où les deux images rétiniennes se rencontrent et se fusionnent sur le plan formé par la surface de l'épreuve, le paysage qu'elle représente est vu simple sans apparence de relief. L'encadrement des bords de l'épreuve ne donne en aucune façon la sensation d'une fenêtre ouverte sur la réalité.

Dans le second cas, où les deux images sont dissociées et où leur extériorisation n'est pas limitée à un plan unique, le paysage est vu double, avec tous ses reliefs et profondeurs. Les deux images, distinctes, se mêlent plus ou moins l'une à l'autre et se gênent sans doute réciproquement. Mais leur promiscuité rend toujours plus vigoureux leurs effets de relief et de profondeur. Du reste, la brève fermeture de l'un des yeux permet d'obtenir instantanément, avec la plus remarquable netteté, la sensation du paysage vu dans le cadre d'une fenêtre ouverte et dont les plans divers semblent fuir dans l'espace, en s'éloignant de cet encadrement.

Quand le regard, vaguement projeté au delà de l'épreuve, a fait naître ainsi, dans la double image perçue, la sensation des trois dimensions, il est très facile, en rétablissant la convergence des axes optiques sur la surface de l'épreuve, de ramener l'une des images sur l'autre et de les transformer ainsi en une seule image à deux dimensions. Et l'on peut, non moins facilement, effectuer la transformation inverse, par retour à la convergence des axes optiques au delà de la surface de l'épreuve.

Le procédé qui se prête à la répétition continue et rapide de ces alternances est bien celui qui procure les renseignements les plus complets sur le mécanisme de l'acquisition de la propriété stéréogénique des images rétiniennes fournies par les photographies courantes. C'est avec ce procédé qu'on constate le mieux que *cette acquisition est la conséquence nécessaire de la réversion et de l'extériorisation de ces images, projetées en état de dissociation au dehors de l'œil.*

Ces diverses constatations sont à la portée de tous. Mais la facilité avec laquelle on se dresse à les faire dépend, bien entendu, des aptitudes individuelles, c'est-à-dire des qualités et des défauts de l'appareil de la vision.

Toutes les photographies, même les moins bonnes, sont propres à montrer les propriétés stéréogéniques des images rétiniennes dissociées. On se trouve beaucoup mieux, toutefois, d'employer les épreuves en provenance

de clichés obtenus dans des conditions tout à fait satisfaisantes d'éclairage et de mise au point.

Il n'y a pas de raison pour que ces propriétés stéréogéniques des images rétiniennes ne se manifestent également dans l'examen de toutes les autres représentations graphiques de la nature, quelles qu'elles soient, y compris les perspectives géométriques purement linéaires. On doit toujours pouvoir y réaliser, d'après la théorie, les conditions propres à l'évocation des sensations de relief et de profondeur, liées à la dissociation des deux images rétiniennes.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'avance et le retard de la coagulation du sang en tubes capillaires.* Note de M. **Ch. Bouchard.**

On admet que le sang recueilli, à sa sortie du vaisseau, dans un tube capillaire se coagule plus vite que quand il est reçu dans un vase même non enduit de substances qui ne se laissent pas mouiller par lui. J'ai pu, au cours de ces trois dernières années, montrer aux élèves que cette assertion n'est vraie que partiellement et qu'on peut, à l'aide du même tube capillaire, prouver à la fois l'accélération et le retard de la coagulation.

Après avoir fait un pli à l'oreille d'un lapin, dans le sens de la longueur, on tranche transversalement, d'un coup net de ciseaux, l'artère médiane de l'oreille en même temps que le cartilage et les deux surfaces cutanées externe et interne, sans donner à la fente ainsi pratiquée une dimension supérieure à 1^{cm}. On approche l'extrémité d'un tube capillaire très fin de l'orifice de l'artère au moment où le sang jaillit, soit immédiatement, soit après le spasme ischémique préalable, et, l'autre extrémité du tube étant placée en contre-bas, on laisse le sang pénétrer. Un chronomètre est mis en mouvement au moment où la plaie est pratiquée. On marque le nombre de secondes qui séparent l'incision, le début de la prise du sang et la fin de cette prise. On mesure au millimètre la longueur de la colonne du sang.

Vingt secondes environ après la fin de la prise on commence à briser le tube par fragments qui ne dépassent guère 1^{mm} en longueur, en commençant par l'extrémité par où le sang a pénétré. A un moment le fragment de verre est relié à la partie principale du tube par un filament de sang coagulé, on note cet instant et l'on mesure ce qui reste de la colonne sanguine.

Si l'on admet que le sang a pénétré dans le tube avec une vitesse uniforme,

on déduit des données qui viennent d'être indiquées l'instant où la portion de sang qui vient de se coaguler est sortie du vaisseau et la longueur de la paroi du tube contre laquelle ce sang a frotté avant de devenir immobile.

Le temps nécessaire pour cette coagulation est généralement inférieur à 1 minute. Il peut n'être pas supérieur à 20 secondes.

Dans les nombreuses expériences qui, sous l'influence des enseignements de Wright, ont été faites sur la coagulation en tube capillaire dans ces huit dernières années, la constatation du filament rouge élastique entre un fragment et le reste du tube était considérée comme l'instant de la coagulation.

Après avoir constaté l'instant de cette coagulation après fractures successives du tube en commençant par le bout par où le sang était entré, j'ai eu l'idée d'aller chercher ce qui se passait à l'autre bout, là où se trouvait le sang du début de la prise, le sang le plus anciennement extravasé qui aurait dû être coagulé le premier; et j'ai trouvé que, 1 minute, 2 minutes, 5 et 6 minutes après la première coagulation, ce sang était encore liquide.

J'ai alors fracturé le tube en pièces successives en me dirigeant vers l'orifice d'entrée et j'ai rencontré enfin une seconde coagulation. J'ai déterminé, en mesurant ce qui restait de la colonne sanguine, le temps écoulé entre l'extravasation de cette portion de sang et l'instant de sa coagulation comme aussi la longueur de la paroi contre laquelle il avait frotté.

Le résultat constant de mes expériences est que le sang extravasé le dernier se coagule, dans le tube capillaire, plus vite qu'à l'état normal et que le sang extravasé le premier se coagule plus lentement que dans les conditions ordinaires. Ce retard de la coagulation est d'autant plus grand que la colonne est plus longue et que, par conséquent, le sang a été en contact avec une portion plus considérable du tube. Les choses se passent comme si, en cheminant dans le tube, le sang se dépouillait de ce qui provoque normalement la coagulation, et comme si ce quelque chose s'accumulait dans la première portion du tube, dans cette partie où se trouve le sang extravasé en dernier lieu.

J'ai disposé une expérience qui permet d'analyser les phénomènes de façon plus complète.

Je remplis comme précédemment un tube capillaire avec les mêmes déterminations d'heure et de longueur. Je fracture graduellement le tube à partir de l'orifice d'entrée. Je note l'instant où je constate la coagulation et la longueur parcourue, puis je continue à multiplier les fractures toujours dans le même sens. Je trouve la continuation de la coagulation jusqu'à un moment où le sang apparaît liquide. Je continue et j'observe une seconde

coagulation qui se maintient dans une certaine étendue et à laquelle fait suite un nouveau lac de sang liquide, et j'arrive à noter des alternatives de sang coagulé et de sang liquide, jusqu'à six consécutives.

En notant l'instant de ces coagulations successives et les longueurs correspondantes parcourues dans le tube, je suis arrivé à tracer la marche de l'onde de coagulation dont la vitesse, à partir de la première coagulation, est de $\frac{3}{10}$ à $\frac{6}{10}$ de millimètre par seconde. Si je fais les fractures avec une vitesse plus grande, j'arrive à dépasser l'onde de coagulation. Si je ralentis alors les ruptures, je suis rejoint et dépassé par elles, et je retrouve les fils rouges élastiques. Si j'accélère ma marche, j'atteins une région encore liquide, et ainsi de suite.

Les conclusions de cette seconde série d'expériences sont les mêmes que celles de la première. Je constate, en effet, que les éléments provocateurs de la coagulation sont rares dans les portions de sang extravasées les premières et abondants dans celles qui sont entrées les dernières.

Il me reste à donner les Tableaux où l'on pourra juger l'influence de la longueur parcourue par le sang dans le tube, du temps employé à ce parcours, du temps écoulé depuis la plaie du vaisseau. Il me reste aussi à faire connaître les détails anatomiques présentés par les coupes du filament coagulé faites en série depuis l'instant où la coagulation a commencé hâtivement jusqu'à celui où elle s'est terminée tardivement.

GÉOLOGIE. — *Sur le terrain houiller du Sud oranais.* Note de MM. H. Douvillé et Zeiller.

La présence de fossiles carbonifériens avait été signalée dès 1900 aux environs d'Igli par le professeur Ficheur, puis, plus au Nord, dans la région du Djebel Béchar par MM. Collot et Thévenin (récoltes du lieutenant Poirmeur); ils avaient été attribués au Dinantien. Des empreintes de végétaux recueillies par le lieutenant Poirmeur avaient été déterminées, par le professeur Bureau, comme *Stigmaria ficoides* et *Lepidodendron Veltheimi*, considérés habituellement comme caractérisant également le Dinantien (Culm).

En 1907, le professeur Flamand (¹) distinguait deux systèmes de couches plus élevés : 1° des calcaires à *Spirifer* cf. *mosquensis* associés à des grès

(¹) *Comptes rendus*, 16 juillet 1907.

argileux verts et rougeâtres qu'il attribuait au Moscovien; 2° des grès et argiles schisteuses supérieurs, avec traces charbonneuses, considérés jusque-là comme triasiques, dans lesquels il signalait quelques fragments de feuilles de *Linopteris*, trop incomplets pour pouvoir être susceptibles d'une détermination précise et qui représentaient pour lui le Westphalien (source de Bel Hadi).

En mai de la même année, le capitaine Maury, occupé à creuser des puits pour recherche d'eau, trouvait à Douifa des grès à empreintes végétales (*Lepidodendron* et *Calamites*), puis un peu plus au Sud, à Gueltet Ahmed ben Salah, une flore assez riche qu'il communiquait à M. Flamand et qui démontrait définitivement l'existence de l'étage westphalien; elle permettait en même temps d'identifier les débris trouvés précédemment par ce dernier à Bel Hadi.

Le général Jourdy, qui, dès l'année 1901, avait indiqué la possibilité de l'existence du terrain houiller dans ces régions et avait encouragé les recherches entreprises d'abord par le lieutenant Quoniam, puis par le lieutenant Poirmeur, donna une nouvelle impulsion aux travaux d'exploration poursuivis par les officiers du Sud oranais, et c'est grâce à cette action persévérante que la première couche de houille vient d'être découverte par le capitaine Maury, à Haci-Ratma; elle n'a que $0^m,18$ d'épaisseur, elle est pulvérulente et très altérée, comme on l'observe d'habitude aux affleurements; elle n'est pas exploitable, mais son existence n'en constitue pas moins un encouragement sérieux à continuer les recherches commencées.

Le capitaine Maury et le lieutenant Huot ont exploré méthodiquement la région qui s'étend au sud du Djebel-Béchar jusqu'à Taghit : le sol est constitué par une alternance de roches dures, calcaires et grès, qui dessinent à la surface du sol des arêtes plus ou moins saillantes, et de couches plus tendres formées de schistes argileux, très décomposés, qui ne sont bien visibles que dans les tranchées ou dans les fouilles. La coupe relevée sur le chemin de Colomb-Béchar à Taghit montre la succession des couches suivantes :

1° Immédiatement au pied du Béchar un premier système (B, II) où dominent les calcaires à faune marine :

Productus corrugatus (*Pr. Cora*), *Pr.* cf. *aculeatus*, *Pr.* cf. *scabriculus*, *Spirifer bisulcatus*, *Martinia lineata*, *Spiriferina cristata*, *Orthis resupinata*, *Orthothetes crenistria*, Monticuliporidés, *Ceriopora funiculina*, *Archæocidaris* (baguettes), *Physetocrinus*, *Scaphiocrinus*.

Cette faune présente des analogies marquées avec celles des calcaires de Visé et de Burlington et peut être assimilée au Dinantien supérieur (Viséen).

2° Un second système (C, I) est caractérisé par des grès brun avec *Calamites Suckowi*, *Lepidodendron* cf. *Veltheimi*, *L.* cf. *aculeatum*, Sigillaires, *Pecopteris* cf. *Miltoni*, feuille de Cordaïtes; ils alternent avec des lits de calcaires fossilifères renfermant : *Phillipsia*, *Orthocera*, Goniatites [1] (*Gastrioceras*, *Paralegoceras*), *Bellerophon*, *Aviculopecten* cf. *villanus*, *Productus* cf. *punctatus*, *Martinia lineata*, *Rhynchonella pugnus*, *Crisoidea tubæformis* et autres Bryozoaires, *Hydreionocrinus* cf. *M'Coyi*, *Cyathophyllum* et des schistes argileux avec *Sphenopteris* cf. *obtusiloba*, *Calam.* cf. *Suckowi*, *Asterophyllites equisetiformis*, *Annularia galioides*, *Cordaites* cf. *principalis*, *Rhabdocarpus ovoideus*, *Samaropsis fluitans*, *Schutzia*.

La flore est nettement westphalienne; la faune renferme des espèces à affinités viséennes associées à des Goniatites d'un caractère nettement moscovien.

3° Les couches supérieures (C, II) sont essentiellement constituées par des grès et des schistes argileux; la faune ne présente plus que de rares Mollusques marins (*Aviculopecten*), elle est essentiellement caractérisée par des formes saumâtres ou d'eau douce (*Anthracomya*); la flore est beaucoup plus riche et plus variée que dans les couches précédentes, c'est la flore habituelle du Westphalien :

Sphenopteris Boulayi, *Pecopteris* cf. *plumosa*, *Nevropteris gigantea*, *N. flexuosa*, *Linopteris Munsteri*, *Sphenophyllum* cf. *emarginatum*, *Calamites ramosus*, *C. Suckowi*, *Lepidodendron* cf. *obovatum*, *Lepidophloios laricinus*, *Lepidophyllum lanceolatum*, *Sigillaria scutellata*, *S.* cf. *polyploca*, *S.* cf. *fossarum*, *S.* sp. du type du *S. Brardi* (*S.* cf. *semipulvinata*), *Stigmaria ficoides*, *St. rimosa*, *Cordaites borassifolius*, *Cordaianthus* cf. *Volkmanni*, *Samaropsis*.

Jusqu'ici les couches plongeaient régulièrement de 10° environ vers le Sud; elles disparaissent sous des terrains détritiques pendant 14^{km}, puis reparaissent près de Menouarar avec un plongement inverse vers le Nord; elles dessinent ainsi un synclinal nettement accusé. Son bord sud est constitué par des couches analogues aux précédentes, calcaires, grès et schistes argileux, mais ces derniers sont relativement développés et la faune rappelle celle du premier système, d'âge viséen :

Orthocera, *Nautilus*, *Paralecanites* cf. *mixolobus*, *Glyphioceras?* *Naticopsis*, *Bellerophon*, *Parallelodon*, *Productus semireticulatus*, *Pr.* cf. *aculeatus*, *Spirifer bisulcatus*, *Spiriferina*, *Dielasma hastatum*, *Orthothetes crenistria*, *Orthis resupinata*, Crinoïdes, *Syringopora*, *Cyathophyllum*.

Plus au Sud, à Haci Arlal, des calcaires noirs, gris ou blancs, avec silex, présentent une faune nettement viséenne avec ses grands *Productus* (*Pr. latissimus*, *Pr.* cf. *gi-*

---

(1) M. le professeur Haug a bien voulu déterminer les Goniatites, dont il s'est particulièrement occupé.

ganteus), *Sp. bisulcatus, Martinia lineata, Orthothetes crenistria*, Monticuliporidés, *Archimedes, Cyathophyllum.*

Ils viennent se relier aux couches dinantiennes à *Syringothyris cuspidata,* déjà signalées à Igli.

Dans cette coupe les couches les plus élevées sont masquées; elles ont été mises à découvert par des fouilles effectuées un peu plus à l'Ouest, à Haci Ratma. Elles sont essentiellement constituées par des schistes et des grès à végétaux :

Pecopteris sp., *Mariopteris nervosa, Nevropteris gigantea, N. rarinervis, N. tenuifolia, Linopteris Munsteri, Asterophyllites* cf. *elegans, Annularia galioides, Lepidodendron lycopodioides* (avec épis), *Lepidostrobus* sp., *Lepidophyllum lanceolatum, Lep. triangulare, Sigillariostrobus, Calamites, Cordaites borassifolius, Carpolithes ovoideus.*

Les couches sont à peu près horizontales et dessinent une sorte de butte (Djorf el Feham); c'est vers la partie supérieure qu'a été mise à découvert la couche de houille de $0^m,18$ signalée plus haut; la flore qui l'accompagne est la suivante :

Sphenopteris Boulayi, Linopteris obliqua, L. Munsteri, Sphenophyllum emarginatum, Calamites cf. *undulatus, Lepidodendron aculeatum, L. lycopodioides, Stigmaria ficoides.*

C'est bien la faune westphalienne des couches supérieures; les fossiles animaux qui l'accompagnent indiquent des eaux saumâtres :

Belinurus arcuatus, Estheria, Ostracodes, Spirorbis carbonarius, Anthracomya Phillipsi.

Les premières fouilles effectuées un peu plus à l'Ouest, à Gueltet Ahmed ben Salah, avaient rencontré également ces couches supérieures avec une flore très analogue :

Sphenopteris Boulayi, Sph. Delavali, Sph. obtusiloba, Pecopteris Miltoni, Nevropteris tenuifolia, N. cf. *rarinervis, N. gigantea, Linopteris Munsteri, Sphenophyllum cuneifolium, Sp.* cf. *emarginatum, Calamites Suckowi, Calamophyllites, Annularia* cf. *fertilis, Lepidodendron* cf. *lycopodioides, Lepidophloios laricinus, Lepidophyllum lanceolatum,* feuilles de Sigillaires, *Stigmaria ficoides, Cordaites borassifolius.*

Elle est associée à la faune saumâtre habituelle avec Ostracodes, *Spirorbis carbonarius* et *Anthracomya.* Mais à la base on distingue encore une intercalation d'assises marines avec *Bellerophon, Naticopsis, Chemnitzia, Schizodus, Aviculopecten, Mya-*

lina. Une autre couche est entièrement pétrie de *Myalina* écrasées. Il semblerait ainsi que ces couches sont un peu moins élevées que celles d'Haci Ratma.

On voit, d'après ce qui précède, qu'il est possible de distinguer dans le Sud oranais, au-dessus du Dinantien inférieur (A), quatre systèmes de couches (de bas en haut) :

B. Viséen. — I. Couches d'Haci Arlal à *Prod. giganteus,* principalement calcaires.

II. Couches de Menouarar à *Paralecanites, Glyphioceras, Spirifer bisulcatus, Prod. corrugatus* (*Pr. Cora*), composées de calcaires avec intercalations de schistes gréseux.

C. Moscovien-Westphalien. — I. Couches de Gherassa, schisto-gréseuses, caractérisées par la présence de grès à *Lepidodendron* et *Calamites ;* quelques intercalations de couches calcaires avec *Gastrioceras, Paralegoceras, Bellerophon.*

II. Couches d'Haci Ratma schisto-gréseuses avec flore assez riche, caractérisée notamment par *Sphenopteris Boulayi, Linopteris Munsteri* et *Sphenophyllum emarginatum,* et faune saumâtre, *Spirorbis carbonarius, Anthracomya.*

C'est dans ces couches supérieures que la houille a été découverte, et c'est surtout à ce niveau que les recherches devront être poursuivies. Les couches de grès à Calamites fourniront le plus souvent un point de repère commode ; il en sera de même de la disparition des couches calcaires. D'une manière générale, c'est dans les synclinaux que les recherches auront chance d'aboutir, aussi bien dans les régions découvertes du Sud que plus au Nord, sous la couverture des terrains secondaires. Le substratum dinantien ayant été signalé au Nord par Gentil chez les Beni-Snassen, et à 750^{km} à l'Ouest par Lenz dans la région d'Igidi, on voit qu'un champ très vaste est ouvert aux explorations.

Il est intéressant de signaler la très grande analogie que présentent les dépôts du Sud oranais avec ceux du terrain carboniférien de l'Angleterre ; il semble que nous ayons là les deux bords de cette mer transversale qui a persisté pendant presque toutes les périodes géologiques (Thétys, Mésogée, Méditerranée) et dont la partie centrale correspond aux couches à Fusulines du nord de l'Espagne et de la Carinthie. La mer à Fusulines se prolongeait à l'Est par la Russie centrale, l'Arménie, la Perse, l'Inde, la Chine, le Tonkin, les îles de la Sonde et le Japon, jusque dans l'Amérique

du Nord. C'est exactement le tracé suivi plus tard par la mer des Rudistes (Mésogée) et par celle des Orbitoïdes.

En ce qui touche plus spécialement la flore, nous ajouterons que c'est, à notre connaissance du moins, la première fois qu'on observe la flore westphalienne à une latitude aussi basse, et les listes d'espèces que nous avons données montrent qu'elle offre exactement la même composition qu'en Angleterre ou dans le nord de la France.

M. **Haton de la Goupillière** fait hommage à l'Académie d'une étude qu'il vient de publier dans le *Journal de Mathématiques pures et appliquées* sur la détermination des *axes principaux d'inertie du temps de parcours*, c'est-à-dire du système matériel formé par la dissémination, le long de la trajectoire, de l'émanation dégagée par un mobile sur les éléments successifs de cette courbe, proportionnellement au temps employé à les franchir.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les sous-groupes du groupe linéaire homogène à quatre variables et les systèmes d'équations aux dérivées partielles qui leur correspondent.* Note de M. **Le Vavasseur**, transmise par M. Émile Picard. (Extrait par l'auteur.)

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un travail qui se compose de deux Parties. Dans la première Partie, j'ai commencé l'énumération et l'étude de tous les sous-groupes du groupe linéaire et homogène à quatre variables. Dans le Chapitre I, je passe en revue les 33 groupes à un paramètre qui servent de fondement à toutes les recherches qui suivent; j'établis ces 33 types par deux méthodes différentes. Les Chapitres II et III sont consacrés aux deux familles de groupes à deux paramètres. J'ai déjà publié un Mémoire sur le même sujet dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*. Mais l'étude que je présente actuellement des mêmes groupes est plus approfondie. J'introduis la notion de caractère d'un groupe et, parmi les groupes d'un type donné, je cherche les groupes *spéciaux*, c'est-à-dire ceux dont le caractère diffère du caractère général. Ces recherches longues et délicates sont facilitées par une représentation géométrique des groupes étudiés. J'établis simultanément les changements de variables (les groupes

de substitutions linéaires) pour lesquels chaque groupe trouvé reste inaltéré. Chaque groupe est ramené à sa forme réduite. Dans la première famille, les deux transformations génératrices sont échangeables; elles ne sont pas échangeables dans la deuxième famille. Pour chaque groupe, je donne les équations finies du groupe. Le Chapitre IV traite de la première famille des groupes à trois paramètres (les transformations génératrices sont échangeables). Le Chapitre V est consacré à la structure $(X, Y) = aY$, $(Z, X) = o$, $(Z, Y) = bY$; le Chapitre VI, à la structure $(X, Z) = \alpha X$, $(Y, Z) = \beta X + \gamma Y$, $(X, Y) = o$; le Chapitre VII, à la structure $(Y, Z) = \sigma Z$, $(Z, X) = \rho Y$, $(X, Y) = \sigma X$, avec $\rho\sigma \neq o$. Je signale le groupe

$$[3x_2 p_1 + 4x_3 p_2 + 3x_4 p_3,\ 3x_1 p_1 + x_2 p_2 - x_3 p_3 - 3x_4 p_4,\ x_1 p_2 + x_2 p_3 + x_3 p_3],$$

dont j'ai cherché les équations finies. Le Chapitre VIII est consacré aux groupes à quatre paramètres dont toutes les transformations sont échangeables. Dans le Chapitre IX, je reviens aux groupes à trois paramètres, avec la structure $(Y, Z) = o$, $(X, Z) = o$, $(X, Y) = aZ$.

Avec ce Chapitre se termine l'énumération des groupes à trois paramètres. Le Chapitre X est consacré, pour les groupes à quatre paramètres, à la structure $(X, Y) = o$, $(X, T) = o$, $(Y, T) = o$, $(X, Z) = aZ$, $(Y, Z) = bZ$, $(T, Z) = cZ$, deux au moins des nombres a, b, c étant différents de zéro ; le Chapitre XI, à la structure $(Y, Z) = aZ$, $(X, Z) = bZ$, $(X, Y) = o$, $(T, Z) = o$, $(T, Y) = o$, $(X, T) = cZ$; le Chapitre XII, à la structure $(X, Y) = o$, $(X, Z) = o$, $(Y, Z) = o$, $(X, T) = o$, $(Y, T) = o$, $(Z, T) = aX$. Dans le Chapitre XIII, très court, j'établis seulement les structures possibles pour le cas des groupes à quatre paramètres dont le groupe dérivé est à deux paramètres.

J'arrive à la deuxième Partie; il s'agit de trouver un système de m équations aux dérivées partielles du premier ordre ($m \geqq 4$) des quatre fonctions X, Y, Z, T, des variables x, y, z et t, telles que, si ξ, η, ζ, τ désignent un deuxième système de solutions également arbitraires, X, Y, Z, T considérées comme fonctions de ξ, η, ζ, τ soient encore un système de solutions du même système d'équations aux dérivées partielles (voir le Mémoire de M. E. Picard, *Journal de Liouville*, t. VIII, 4[e] série, 1892). A chacun des groupes trouvés dans la première Partie correspond un tel système d'équations aux dérivées partielles. J'ai donc pris un par un les 586 groupes trouvés dans la première Partie, et j'ai cherché le système d'équations aux dérivées partielles correspondant. *J'ai intégré, en général, les systèmes obtenus,* ce qui m'a fourni des groupes continus finis ou infinis. J'ai opéré sur les formes

réduites, sauf au début, pour quelques groupes. Lorsque j'ai trouvé un système d'équations *linéaires et homogènes*, X, Y, Z, T et ξ, η, ζ, τ désignant deux systèmes de solutions, j'ai cherché quelles doivent être les fonctions f, g, h, k pour que

$$\mathfrak{X} = f(X, Y, Z, T; \xi, \eta, \zeta, \tau); \qquad \mathfrak{Y} = g(X, Y, Z, T; \xi, \eta, \zeta, \tau),$$
$$\mathfrak{Z} = h(X, Y, Z, T; \xi, \eta, \zeta, \tau), \qquad \mathfrak{T} = k(X, Y, Z, T; \xi, \eta, \zeta, \tau)$$

soit aussi un système de solutions; f, g, h, k satisfont à un système d'équations aux dérivées partielles qui se déduit du système donné toujours par une règle invariable, au moins dans tous les cas que j'ai traités.

Exemple : le système d'équations aux dérivées partielles étant

$$X_y = X_z = X_t = Y_z = Y_t = Z_t = T_x = T_y = T_z = 0, \qquad X_x = Y_y = Z_z, \qquad Y_x = Z_y,$$

on a

$$\mathfrak{X} = f(X, \xi), \qquad \mathfrak{Y} = Y\frac{\partial f}{\partial X} + \eta\frac{\partial f}{\partial \xi} + g(X, \xi),$$
$$\mathfrak{Z} = Z\frac{\partial f}{\partial X} + \zeta\frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{1}{2}\left(Y^2\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} + 2Y\eta\frac{\partial^2 f}{\partial X\,\partial \xi} + \eta^2\frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2}\right) + Y\frac{\partial g}{\partial X} + \eta\frac{\partial g}{\partial \xi} + h(X, \xi),$$
$$\mathfrak{T} = k(T, \tau).$$

CORRESPONDANCE.

La Commission d'organisation du **Premier Congrès international des Industries frigorifiques**, qui se tiendra cette année à Paris, en offrant à M. le *Président* le titre de Membre d'honneur, prie l'Académie de désigner un certain nombre de délégués qui participeront aux travaux du Congrès.

L'Académie désigne MM. **Haller, Dastre, Alfred Picard.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le *XIXe Bulletin chronométrique* (année 1906-1907) *de l'Observatoire de Besançon*, par M. A. Lebeuf, Directeur de l'Observatoire.

2° *Exploração do Rio do Peixe*. (Envoi de la Commission géographique et géologique de l'État de Saint-Paul.)

GÉOMÉTRIE. — *Sur les réseaux conjugués persistants qui comprennent une famille de lignes minima.* Note de M. L. RAFFY.

I. En rapportant à leurs lignes asymptotiques (u, v) les surfaces réglées à génératrices isotropes, j'ai été conduit (voir *Comptes rendus*, p. 620 de ce Volume) à considérer trois solutions particulières l, m, n de l'équation d'Euler

$$\text{(E)} \qquad \frac{1}{\theta}\frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v} = -\frac{2}{(u-v)^2},$$

savoir

$$l = \frac{2U_1}{u-v} - U'_1, \qquad m = \frac{2U_2}{u-v} - U'_2, \qquad n = \frac{2U_3}{u-v} - U'_3;$$

les fonctions U_1, U_2, U_3 étant assujetties à la seule condition

$$U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 = 0,$$

la somme $l^2 + m^2 + n^2$ se réduit à une fonction de u. Dès lors, en vertu d'une proposition connue, l'enveloppe (S) du plan

$$lx + my + nz + p = 0,$$

où p est une solution quelconque de l'équation (E), admet le réseau (u, v) comme réseau conjugué persistant. L'intégrale générale de l'équation (E) étant

$$\theta = \frac{2(U-V)}{u-v} - U' - V',$$

on obtient ainsi des surfaces dépendant d'*une* fonction arbitraire de v et de *trois* fonctions arbitraires de u. L'équation (E) a été employée par M. Egoroff (*Comptes rendus*, t. CXXXII, 24 juin 1901) et lui a donné des surfaces à réseau conjugué persistant qui dépendent d'*une* fonction arbitraire de v et de *deux* fonctions arbitraires de u. Les surfaces antérieurement obtenues par MM. Mlodziejowski et Goursat dépendent aussi d'*une* fonction arbitraire d'un argument et de *deux* fonctions arbitraires de l'autre.

II. Pour définir géométriquement le réseau (u, v) qui vient d'être considéré, remarquons que, d'après les expressions attribuées à l, m, n, les cosinus a, b, c de la normale à la surface (S) ne diffèrent de l, m, n que par

un facteur fonction de u seulement. Comme on a visiblement

$$l_v'^2 + m_v'^2 + n_v'^2 = 0,$$

on aura aussi

$$a_v'^2 + b_v'^2 + c_v'^2 = 0.$$

Ainsi les lignes $u =$ const. correspondent à une famille de lignes minima de la représentation sphérique. Or, si l'on se reporte à une indication donnée par M. Darboux (*Théorie des surfaces*, t. I, p. 243), on reconnaît aisément qu'il existe sur toute surface deux réseaux conjugués, composés chacun d'une famille de courbes ayant précisément cette définition (1) et d'une famille de lignes minima de la surface. Nous les appellerons réseaux conjugués *isotropes*.

III. On peut établir que les surfaces (S) définies plus haut sont les seules pour lesquelles un réseau conjugué isotrope soit un réseau conjugué persistant. En effet, chaque ligne $u =$ const. étant une génératrice rectiligne de la sphère de Gauss, les points de cette génératrice sont dans un plan isotrope qui contient le centre de la sphère : leurs coordonnées a, b, c vérifient donc une équation linéaire et homogène dont les coefficients sont des fonctions de u. Par suite, en vertu d'un théorème dû à M. Goursat (*Amer. Journ. of Mathematics*, t. XVIII, 1896), l'équation du second ordre que vérifient a, b, c est du second rang. Comme elle doit avoir ses invariants égaux, elle revient, quand on lui donne la forme de Moutard, précisément à l'équation (E) considérée ci-dessus. Il faut alors trouver trois fonctions l, m, n vérifiant cette équation et telles que l'on ait à la fois

$$l^2 + m^2 + n^2 = \mathrm{U}(u) + \mathrm{V}(v),$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial v}\frac{l}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}}\right)^2 + \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{m}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial v}\frac{n}{\sqrt{\mathrm{U}+\mathrm{V}}}\right)^2 = 0.$$

On déduit de là que la fonction V doit se réduire à une constante et il reste

$$l^2 + m^2 + n^2 = \mathrm{U}, \qquad l_v'^2 + m_v'^2 + n_v'^2 = 0.$$

---

(1) Ce sont des courbes de contact de cylindres circonscrits (à génératrices isotropes), de sorte que les réseaux conjugués persistants que nous déterminons ici complètent l'étude récemment faite par M. Egoroff (*Comptes rendus*, t. CXLV, 16 déc. 1907) des réseaux conjugués persistants dont une famille est formée par des courbes de contact de cônes circonscrits.

Dès lors, la surface rapportée à ses asymptotiques (u, v) au moyen des formules de M. Lelieuvre, où l, m, n sont les fonctions cherchées, admet les lignes $u=$ const. comme lignes minima. Or, quand une famille d'asymptotiques est composée de lignes minima, la surface est une surface réglée à génératrices isotropes. Dans sa représentation en fonction de u et v, les fonctions l, m, n ont précisément les expressions que nous leur assignons ici, ce qui justifie notre assertion.

IV. Si l'on veut trouver les surfaces (S') applicables sur une surface (S) avec conservation du réseau conjugué isotrope, on est ramené, en vertu des formules d'Olinde Rodrigues, généralisées par M. Weingarten, à chercher les cosinus directeurs (a', b', c') de leurs normales. Comme on a ici

$$l^2+m^2+n^2=\mathrm{U}, \qquad d\sigma^2=da^2+db^2+dc^2=e\,du^2+2f\,du\,dv,$$

les fonctions a', b', c' sont définies par le système

$$a'^2+b'^2+c'^2=1, \qquad d\sigma'^2=da'^2+db'^2+dc'^2=\frac{e\,du^2}{1+\mathrm{CU}}+2f\,du\,dv,$$

où C est une constante arbitraire. On ramène facilement $d\sigma'^2$ à la forme

$$d\sigma'^2=[w^2+\varphi(u)]\,du^2+2\,du\,dw,$$

et, si on l'identifie avec $4(\alpha-\beta)^{-2}\,d\alpha\,d\beta$ en supposant α fonction de u, on trouve

$$2\left(\frac{\alpha''}{\alpha'}\right)'-\left(\frac{\alpha''}{\alpha'}\right)^2=\varphi(u),$$

ce qui est une équation de Riccati, où ne figure que la seule variable u. Cette réduction analytique d'un problème qui dépend, en général, de *deux* équations de Riccati, se produit toutes les fois qu'on cherche les coordonnées d'une sphère d'après son élément linéaire, connaissant l'une des familles de lignes minima.

AÉRONAUTIQUE. — *Sur le poids utile maximum qu'on peut soulever en aéroplane.* Note de M. GIRARDVILLE, présentée par M. Maurice Levy.

On peut toujours décomposer comme il suit le poids d'un aéroplane :

1° a poids de l'ensemble de la charpente, de la voilure, gouvernails et accessoires;
2° m poids du système moteur propulseur (moteur, transmission, hélices, etc.);
3° x poids utile (aviateur avec ses instruments).

$a + m = \pi$ représente le poids mort de l'aéroplane et $x + \pi$ est le poids total soulevé.

Nous poserons

$$\frac{x+\pi}{\pi} = \mu, \qquad m = na \qquad \text{et} \qquad \frac{a}{S} = \alpha,$$

S étant la surface de l'aéroplane.

Appelant ε la quantité de travail nécessaire pour faire progresser l'aéroplane à la vitesse de 10^{m} sous l'angle d'attaque o, nous poserons $\frac{\varepsilon}{S} = e$.

Nous désignerons par K le coefficient de la résistance de l'air pour l'angle d'attaque auquel fonctionne l'aéroplane, par p le poids par cheval de l'ensemble moteur propulseur et par ρ le rendement global (transmissions et hélices) de ce système.

Enfin nous appellerons β le rapport entre le travail sustentateur proprement dit et le travail des résistances passives quand l'aéroplane fonctionne sous l'angle d'attaque optimus. La valeur de ce coefficient β dépend de la loi de variation de K en fonction de l'angle d'attaque.

Ces notations étant admises, si l'on écrit :

1° Que la valeur du poids total soulevé est égale à $\frac{a}{\alpha}KV^2$;

2° Que l'angle d'attaque employé i est l'angle optimus;

3° Que le travail total absorbé par l'aéroplane est égal au travail du moteur multiplié par le rendement;

on obtient trois équations d'où l'on déduit la relation

$$\frac{x+\pi}{\pi} = 56,25 \frac{n^{\frac{2}{3}}}{n+1} \frac{\beta^{\frac{1}{3}}}{(\beta+1)^{\frac{2}{3}}} \frac{K^{\frac{1}{2}}}{\alpha^{\frac{1}{3}}\left(\frac{p}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} e^{\frac{1}{6}}}.$$

Considérons maintenant une famille d'aéroplanes de grandeurs différentes, mais géométriquement semblables, pour lesquels les caractéristiques n et $\left(\frac{p}{\rho}\right)$ seront, par construction, les mêmes.

Nous admettrons que K est constant pour tous les appareils de la série. On démontre qu'il en est de même pour e et β. Enfin le coefficient α croît, en passant d'un appareil à l'autre, proportionnellement à leur rapport de similitude λ.

Si nous considérons un aéroplane donné, tel que $\frac{x+\pi}{\pi} = \mu$, nous déterminerons le poids utile x', soulevé par un autre aéroplane de la même série,

au moyen de la relation

$$\frac{x^2+\pi\lambda^3}{\pi\lambda^3}=\frac{\mu}{\lambda^{\frac{1}{3}}}.$$

L'examen de cette relation montre aisément qu'il existe une valeur Λ de λ pour laquelle le poids soulevé X est maximum.

Cette valeur Λ est telle que $\Lambda^{\frac{1}{3}}=\frac{8}{9}\mu$.

Si l'on appelle X et Π le poids utile et le poids mort de l'aéroplane soulevant le poids utile X maximum, on aura

$$\frac{X+\Pi}{\Pi}=\frac{9}{8} \qquad \text{et} \qquad \frac{X}{x}=\frac{8^8}{9^9}\,\frac{\mu^9}{\mu-1}.$$

Nous avons réuni, dans le Tableau ci-après, les valeurs de $\frac{\mu^9}{\mu-1}$, $\frac{X}{x}$ et Λ pour différentes valeurs de μ :

μ.	$\frac{\mu'}{\mu-1}$.	$\frac{X}{x}$.	Λ.
1,16	23,45	1,015	1,07
1,20	25,80	1,118	1,21
1,30	35,34	1,531	1,54
1,40	51,65	2,238	1,93
1,50	76,88	3,361	2,37
2,00	512,00	22,190	5,62
2,50	2543,00	110,012	10,98
3,00	9841,00	426,115	18,96

L'aéroplane Farman, pesant à vide 530^{kg}, a pu soulever un poids utile de 90^{kg} à 100^{kg}. La valeur de μ pour cette machine est donc environ de 1,2, nombre très voisin de la valeur $\frac{9}{8}=1,125$ correspondant au maximum.

Si donc on cherche à construire des aéroplanes à grande puissance (il est nécessaire d'enlever un poids utile de 300^{kg}, si l'on veut sortir des applications étroitement sportives), on n'y arrivera pas en amplifiant les dimensions d'un aéroplane tel que celui de Farman. Il faudra améliorer les détails de construction, de façon à réaliser des valeurs de μ aussi grandes que possible.

Si l'on admet que les μ successifs inscrits dans la première colonne du Tableau ci-dessus soient ceux de l'aéroplane d'autant de familles distinctes, enlevant un poids utile de 100^{kg}, on voit que le poids utile maximum compatible avec chacun de ces modes de construction croît très vite avec μ.

Alors qu'il est seulement de 112^{kg} environ pour la famille d'aéroplanes caractérisée par $\mu_{100} = 1,20$, il s'élève à 2200^{kg} pour la famille où $\mu_{100} = 2$, à 11^t pour $\mu_{100} = 2,5$, et $42^t,6$ pour $\mu_{100} = 3$. Ces maxima seraient d'ailleurs en fait inaccessibles en raison des dimensions énormes des machines qui les réaliseraient. Toutefois, on obtiendrait déjà des résultats pratiques intéressants si l'on arrivait à faire $\mu_{100} = 2$ grâce à divers perfectionnements.

Dans l'état actuel de la question on peut surtout gagner sur α et K, parce que, si nos moteurs sont légers, nos charpentes sont relativement lourdes et la qualité de nos surfaces est très inférieure à celle de la voilure des oiseaux.

Mais il est intéressant de remarquer que l'avenir de l'aviation n'est pas subordonné à la découverte sensationnelle qui, par l'introduction d'un mode de construction entièrement nouveau, ou celle de procédés sustentateurs très perfectionnés, résoudra d'un seul coup le problème de l'amélioration de la fonction.

En effet, pour obtenir ce résultat on peut agir avec efficacité sur cinq variables, savoir K, α, p, ρ et e. Or, en gagnant sur chacune d'elles un tantième même peu élevé, on arrivera à augmenter le produit dans une proportion considérable, et en tous cas très suffisante pour atteindre le but poursuivi.

Il semble donc bien que l'aviation en est arrivée à ce point où, après la période héroïque du début, des résultats pratiques et puissants seront obtenus par la recherche patiente et méthodique des perfectionnements de détail.

AÉRONAUTIQUE. — *Sur les conditions d'utilisation des ballons dirigeables actuels.* Note de M. le commandant **Bouttieaux**, présentée par M. Deslandres.

Les progrès récemment accomplis dans la navigation aérienne permettent de dire que le ballon dirigeable entre dans le domaine de la pratique, et qu'il peut maintenant effectuer de véritables voyages offrant le plus haut intérêt au point de vue scientifique ou militaire.

Pour obtenir du ballon dirigeable le rendement maximum, il faut le rendre capable de sortir le plus souvent possible et de naviguer le plus longtemps possible.

La fréquence des sorties est subordonnée à la vitesse propre de l'aérostat; la durée de la navigation dépend de plusieurs facteurs : l'endurance de

l'équipage, les approvisionnements de combustible et la dépense de lest. Nous examinerons en particulier ce dernier point.

On sait que le ballon libre est en équilibre instable dans l'atmosphère; le moindre alourdissement le fait descendre jusqu'à terre, et, si l'on cherche à enrayer cette descente en allégeant la nacelle, l'aérostat remonte et atteint une nouvelle zone supérieure à la première.

Avec le ballon libre ordinaire, on ne peut parer à ces ruptures d'équilibre qu'en jetant du lest, et c'est précisément cette consommation de lest qui limite la durée des ascensions.

Il en avait été de même jusqu'ici pour les ballons dirigeables. Continuer à employer ce procédé primitif eût été s'interdire tout voyage de longue durée, et il était indispensable de remplacer le brutal jet de lest par une sustentation dynamique obtenue au moyen de la force motrice dont on dispose à bord.

A cet effet, il était possible d'employer soit des hélices sustentatrices, soit des plans mobiles autour d'un axe horizontal.

C'est cette dernière solution qui est couramment usitée à bord des sous-marins; des gouvernails de plongée y permettent de régler la profondeur d'immersion et l'assiette longitudinale avec une telle précision, qu'on peut déterminer dans d'étroites limites la zone de navigation où doit se tenir le bâtiment.

Pour profiter de ces avantages, nous avons cherché, en 1906, à appliquer ces méthodes à la navigation aérienne. Le ballon se trouve, en effet, dans des conditions absolument analogues au sous-marin : la réaction des plans obliques est simplement proportionnelle à la densité du milieu; et, en raison du rapport des poids spécifiques, elle est 800 fois moindre dans l'air que dans l'eau.

Deux systèmes étaient d'ailleurs à envisager : ou bien des gouvernails à axe horizontal pouvaient être placés à l'arrière de l'aérostat, leur manœuvre devant avoir pour effet de changer l'assiette et d'incliner le ballon qui, se présentant ainsi en oblique dans le courant d'air produit par la marche en avant, devait tendre à suivre une nouvelle trajectoire, ascendante ou descendante; ou bien des gouvernails horizontaux pouvaient être installés dans le voisinage du maître-couple de l'aérostat, leur inclinaison devant simplement fournir une composante verticale, sans changer en rien l'équilibre du ballon.

Entre ces deux systèmes nous avons donné la préférence aux gouvernails

centraux, qui ont l'avantage de fournir un certain effort vertical sans provoquer l'inclinaison de l'axe longitudinal de l'aérostat, et sans donner lieu à des mouvements de tangage dangereux ou gênants.

Pour lutter contre les ruptures d'équilibre accidentelles, il suffira donc d'incliner plus ou moins les plans dans un sens ou dans l'autre, et l'on doit arriver ainsi, en réduisant la consommation de lest, à augmenter dans de notables proportions le rayon d'action des dirigeables.

L'expérience a confirmé pleinement cette manière de voir. Le ballon *Patrie* a été muni en 1906 de gouvernails de profondeur, ou ailerons, placés un peu en avant du centre de poussée, à peu près dans la même position que les nageoires latérales des poissons.

Les résultats obtenus ont été des plus concluants, et il est devenu facile d'effectuer de longues ascensions en naviguant à altitude constante par le simple jeu de ces gouvernails. C'est ainsi que pendant l'été de 1907, c'est-à-dire à l'époque de l'année où les ruptures d'équilibre sont les plus fortes, en raison de l'action intense du soleil, il a été possible d'exécuter 14 ascensions sans aucune dépense de lest, grâce à cette nouvelle méthode.

De même, les descentes peuvent être effectuées avec une dépense de lest nulle ou insignifiante et avec une vitesse très réduite. C'est ainsi que le 16 novembre 1907, *Patrie*, se trouvant à 1325^{m} d'altitude au-dessus du fort de Saint-Cyr, a pu regagner le sol sans aucune dépense de lest et avec une vitesse verticale ne dépassant pas $0^{m},50$ par seconde.

Un gouvernail horizontal a été installé en 1907 sur le dirigeable *Ville-de-Paris* et a montré également une très grande efficacité, ainsi que nous avons pu le constater personnellement dans plusieurs ascensions prolongées.

Il est d'ailleurs intéressant de constater les progrès accomplis depuis deux ans dans la navigation par ballon dirigeable.

En 1905, dans les expériences exécutées avec le dirigeable de MM. Lebaudy, le plus grand trajet accompli en circuit fermé fut le voyage de Toul à Nancy et retour, soit 50^{km} environ; la plus longue étape parcourue en ligne droite fut celle de Jouarre au camp de Châlons; elle était d'environ 100^{km} et fut franchie en $3^{h}25^{m}$. Il était difficile d'ailleurs de dépasser de beaucoup cette durée, en raison des grosses dépenses de lest nécessitées par le maintien de l'équilibre vertical du ballon.

En 1907, le dirigeable *Patrie* a exécuté en circuit fermé le trajet de Chalais à Fontainebleau et retour, lequel, complété par des évolutions au-dessus de Chalais, représente une distance de 140^{km}. Il a pu accomplir sans arrêt, par des circonstances atmosphériques peu favorables, le voyage de Chalais à

Verdun, soit une étape de 240^{km} franchie en $6^h 45^m$. De même, le dirigeable *Ville-de-Paris* a effectué le 24 décembre 1907 le trajet Sartrouville-Coulommiers et retour, soit un parcours total de 140^{km} et, le 15 janvier 1908, le trajet Sartrouville-Verdun avec un parcours total de 260^{km}.

Pendant ces longues ascensions, les dépenses de lest, relativement minimes d'ailleurs, n'ont eu pour objet que de gagner des altitudes supérieures et le maintien de l'équilibre vertical a été obtenu à peu près uniquement par l'emploi des gouvernails horizontaux.

Ainsi, grâce au procédé de sustentation dynamique inauguré avec le dirigeable *Patrie*, la durée possible des ascensions, si étroitement limitée autrefois par la dépense de lest, ne dépend plus guère aujourd'hui que de l'approvisionnement d'essence, calculé pour 10 heures, mais qu'il est facile d'augmenter dans certaines limites, en emportant des bidons d'essence en guise de lest.

SPECTROSCOPIE. — *Étude spectroscopique de flammes de diverses natures.* Note de MM. **G.-A. Hemsalech** et **C. de Watteville**, présentée par M. Lippmann.

Outre les avantages que nous avons signalés, notre nouvelle méthode de production des spectres de flammes (1) présente celui de permettre l'emploi de gaz dont le mélange est très explosif, comme celui de l'oxygène avec l'hydrogène ou le gaz d'éclairage. On sait que, dans ce cas, on avait été jusqu'ici réduit à introduire sous forme massive, dans le dard déjà formé du chalumeau, la substance à étudier, ce qui présentait le double inconvénient d'employer une partie de la chaleur de la source à la fusion de la matière, et de ne pas mettre à contribution toutes les parties successives de la flamme. Ayant placé sur le trajet de l'un des gaz qui se rend au brûleur une étincelle ou un arc dont la matière arrachée aux électrodes est entraînée sous forme très divisée à l'intérieur même de la flamme, nous avons pu étudier le spectre fourni par les sources suivantes : hydrogène seul, gaz d'éclairage et oxygène, hydrogène et air, hydrogène et oxygène. Nous bornerons la présente Note à l'exposé des résultats fournis par l'étude de la première de ces flammes.

---

(1) Hemsalech et de Watteville, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1338 et t. CXLV, 1907, p. 1266.

La flamme de l'hydrogène brûlant seul est, comme on le sait, fort peu éclairante; si le gaz, avant d'être enflammé, passe dans un ballon où l'on fait jaillir un arc entre des tiges de fer, ou mieux entre une tige de fer et un charbon à lumière, la flamme devient éclairante. On remarque, cependant, comme l'indique la photographie reproduite ci-contre, que la flamme est loin d'être uniformément lumineuse : la matière enlevée aux électrodes forme une sorte de colonne cylindrique détachée du brûleur et constituée par de petits filets de particules incandescentes, qui paraissent s'élever verti-

Fig. 1.



calement sans se mélanger aux parties latérales renflées de la flamme. Cette colonne lumineuse donne un spectre continu, et l'on observe à l'aide de la photographie un fort petit nombre de raies : 3860.03 du fer, très faible, 4030.84, 4033.16 et 4034.59, le triplet du manganèse, assez bien visible, et la raie 4226.9 du calcium, extrêmement faible. Ces raies proviennent probablement d'impuretés contenues dans notre hydrogène (commercial) et introduites dans la fabrication industrielle par le fer et l'acide chlorhydrique. L'enveloppe externe de la flamme n'émet que la seule raie 4226.9 du calcium.

Dans le cas où c'est sur une étincelle produite entre des électrodes de calcium que passe l'hydrogène, la flamme prend une coloration orangée sur

toute son étendue. Elle émet les bandes vertes et rouges, ainsi que la raie 4226.9, très forte, du calcium; on voit également la raie 3860.03 du fer et le triplet du manganèse, raies sans doute dues, comme nous l'avons déjà dit, aux impuretés de l'hydrogène.

On peut faire les deux remarques suivantes :

1° Ces quelques raies qui apparaissent ainsi dans la flamme de l'hydrogène sont, dans celle du mélange de gaz d'éclairage et d'air chargé de traces des substances auxquelles elles appartiennent, émises par la flamme sur toute sa hauteur, c'est-à-dire également par l'enveloppe externe qui est en contact avec l'atmosphère (¹).

2° L'hydrogène entraîne bien une quantité de matière capable d'en fournir le spectre de flamme complet, car celui-ci apparaît aussitôt qu'on ouvre le robinet d'oxygène du chalumeau. Ces faits semblent donner un appui à la théorie des auteurs qui, comme M. Pringsheim, veulent voir dans les réactions chimiques la source de production des spectres par les flammes. Effectivement, dans le cas du fer, le cylindre lumineux intérieur ne fournit qu'un spectre continu, comme si, grâce à ce qu'il est séparé de l'oxygène de l'air par la partie externe de la flamme, la seule élévation de température subie par ses particules ne pouvait suffire qu'à les porter à l'incandescence. Dans le cas du calcium, c'est la flamme tout entière qui est colorée, et le voisinage immédiat de l'air permet d'expliquer la production des bandes de l'oxyde.

Lorsque le fer ne se trouve qu'à l'état de traces, sous forme d'impuretés, dans l'hydrogène en combustion, l'addition de l'oxygène provoque l'apparition de quelques raies supplémentaires du fer. Ce spectre est probablement constitué par les « raies ultimes » (M. de Gramont) du fer. En comparant notre spectre à celui de l'étoile α Cygni, dans lequel le fer est représenté par quelques raies seulement, nous avons constaté une certaine ressemblance. On remarquera que le spectre de cette étoile présente d'une façon marquée les raies de l'hydrogène. Le Tableau suivant donne la liste de ces raies du fer. Les intensités des raies du spectre de α Cygni ont été empruntées au Catalogue de Sir Norman Lockyer (²).

	Intensités (max. = 10).		
Longueurs d'onde (Kayser et Runge).	Flamme (Hemsalech et de Watteville).		α Cygni (Lockyer).
3720,07	3		—
3737,27	2	Ces raies coïncident avec des raies du spectre de l'étoile Sirius.	—
3745,81	1		—
3820,56	<1		—
3824,58	<1		—

(¹) De Watteville, *Phil. Trans.*, série A, t. CCIV, 1904, p. 146.

(²) Publié par le *Solar Physics Committee*, London, 1902.

Longueurs d'onde (Kayser et Runge).	*Intensités* (max. = 10). Flamme (Hemsalech et de Watteville).	α Cygni (Lockyer).
3856,49	< 1	—
3860,03	4	3
3878,47	< 1	—
3886,38	2	2
3895,75	< 1	2
3899,80	< 1	—
3903,06	< 1	2
3920,36	< 1	1
3923,00	< 1	< 1
3928,05	< 1	1
3930,37	< 1	2-3
4045,90	< 1	3-4
4063,63	< 1	2
4071,79	< 1	2
4383,70	< 1	2
4404,88	< 1	1-2
4415,27	< 1	< 1

Un spectre continu et des bandes nous ont empêchés de voir, dans la partie violette, les quelques raies, d'ailleurs très faibles, qui se trouvent encore dans la liste de Lockyer.

SPECTROSCOPIE. — *Sur la présence des raies d'étincelle dans le spectre de l'arc.* Note de MM. **Ch. Fabry** et **H. Buisson**, présentée par M. Deslandres.

Si l'on compare le spectre d'arc et le spectre d'étincelle d'un métal, on trouve que certaines raies du second sont absentes du premier ou n'y existent qu'avec une très faible intensité. Ces raies sont spécialement désignées sous le nom de *raies d'étincelle* (*enhanced lines* de Lockyer). Leur étude, intéressante pour l'Astronomie physique, a donné lieu à de nombreux travaux.

Dans l'emploi que nous avons fait de l'arc au fer pour la mesure de repères spectroscopiques [1], et pour la préparation d'une Carte de son

---

[1] *Comptes rendus,* t. CXLIV, 1907, p. 1155. — *Journal de Physique,* 4e série, t. VII, 1908, p. 168.

spectre [1], nous avons découvert que toutes les raies d'étincelle sont émises par cette source, mais seulement par quelques parties de l'arc.

Cet arc est produit entre deux tiges de fer de 7^{mm} de diamètre, placées verticalement. Il est alimenté par une distribution de courant continu à 220 volts, avec interposition d'une résistance convenable.

Le régime le plus ordinaire de l'arc est le suivant : examiné visuellement, l'arc se présente comme formé de deux flammes, partant des deux électrodes. La flamme négative est de beaucoup la plus brillante, et la différence est d'autant plus accentuée qu'on utilise des radiations de plus grande longueur d'onde. A travers un verre rouge la flamme négative apparaît presque seule. Dans l'ultra-violet les raies données par la partie négative sont élargies, et un grand nombre d'entre elles renversées, tandis que la partie positive ne donne pas de renversements. Chacune des deux flammes semble avoir pour origine un point brillant situé sur la goutte de fer fondu qui termine chaque électrode. Ces points émettent toutes les raies d'étincelle alors que les flammes de l'arc ne les donnent pas.

Pour faire cette distinction d'origine, il faut se servir d'un spectroscope sans astigmatisme, et projeter sur la fente une image de l'arc; les raies d'étincelle apparaissent alors comme des points très brillants aux extrémités des électrodes. Si l'on élargit la fente, l'aspect est encore plus caractéristique : on a une série d'images monochromatiques de l'arc, qui se réduisent à deux points pour les raies d'étincelle.

Dans le spectre visible, les raies signalées comme *enhanced* par Lockyer [2] donnent cet aspect d'une façon frappante. C'est le cas des raies 4924 et 5018. Il en est de même des raies analogues signalées par Hale et Adams [3] dans la région rouge, par exemple les raies 6247 et 6456.

Dans l'extrême ultra-violet, les raies de cette espèce sont très nombreuses, à tel point que dans la région 2400 le rayonnement est presque entièrement émis par les deux points brillants des électrodes. Pour les petites longueurs d'onde le spectre d'arc et celui d'étincelle sont très différents. Il y a des raies particulières à chaque source et des raies communes. Sur nos clichés ces diverses raies se distinguent très nettement : les raies d'étincelle (2493,

---

[1] Les Cartes actuellement existantes du spectre du fer ne sont pas pleinement satisfaisantes. Nous en préparons une qui paraîtra très prochainement dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*.

[2] *Proceedings of the Royal Soc. of London*, t. LXV, 1900, p. 458.

[3] *Astrophysical Journal*, t. XXV, 1907, p. 75.

2664, 2684, 2693) apparaissent seulement aux électrodes; les raies d'arc (2679, 2689, 2735) se montrent dans la flamme sans renforcement aux extrémités; les raies communes (2395, 2413, 2563) apparaissent dans la flamme avec renforcement aux électrodes.

Ces propriétés ne sont pas particulières à l'arc au fer : nous les avons aussi observées sur l'arc entre tiges de nickel ou de cuivre. On ne les avait pas rencontrées jusqu'ici probablement parce que l'on s'est servi de réseaux concaves doués d'astigmatisme, qu'on a souvent disposé l'arc perpendiculairement à la fente, et qu'enfin on a surtout étudié l'arc en plaçant le métal sur des pôles de charbon. Il faut toutefois rappeler qu'un cas analogue a été observé par Hartmann (¹) pour la raie d'étincelle 4481 du magnésium.

Lockyer attribue la production des raies d'étincelle à une température particulièrement élevée. Dans le cas de l'arc, il faudrait supposer que la température est plus élevée au voisinage immédiat des électrodes; il est difficile de dire s'il en est ainsi. Nous avons constaté que la limite d'interférence pour les raies émises par les points brillants des électrodes est sensiblement la même que pour les autres raies et que, par suite, leur largeur n'est pas plus grande. Ce fait n'est pas favorable à l'hypothèse d'une température plus élevée. On peut, avec plus de vraisemblance, attribuer la production des raies d'étincelle à la chute de potentiel rapide qui existe au voisinage des électrodes. Les ions prendraient là comme dans l'étincelle des vitesses très grandes et leurs chocs plus violents donneraient lieu à l'émission de raies qui ne se produiraient pas avec des vitesses plus faibles. La température ne jouerait, dans le cas actuel, aucun rôle dans la production des raies d'étincelle. D'autre part, la température seule, si elle est suffisamment élevée, peut donner les mêmes vitesses sans aucun phénomène d'origine électrique. Dans un rayonnement purement thermique, les raies d'étincelle seraient des raies de température élevée. En résumé, la condition d'émission de ces raies serait l'existence de vitesses très grandes, ces vitesses étant dues, selon les cas, à la présence d'un champ électrique ou au mouvement d'agitation thermique.

L'émission des raies d'étincelle par les points brillants des électrodes explique certains faits curieux. Toute cause qui diminue l'intensité et la longueur des flammes de l'arc tend à produire une prédominance des raies d'étincelle. Ainsi l'arc sous l'eau émet ces raies, comme l'ont montré Hartmann et Eberhard (²) dans le cas du magnésium, du zinc et du cadmium. Il en est de même pour l'arc à très faible intensité, forcément très court, surtout si la tension est peu élevée.

Indiquons en terminant que l'arc au fer peut présenter un autre régime

(¹) *Astrophysical Journal*, t. XVII, 1903, p. 270.
(²) *Astrophysical Journal*, t. XVII, 1903, p. 229.

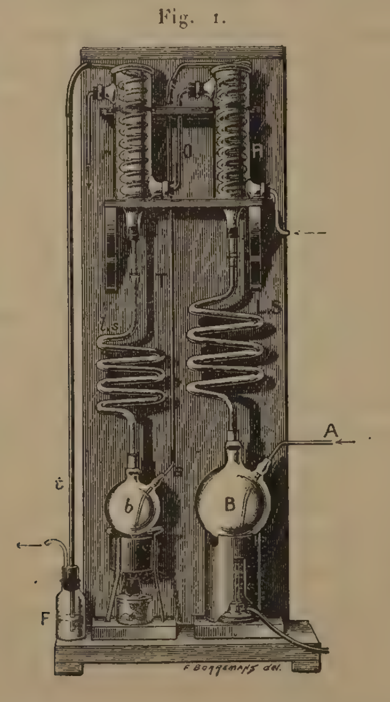
que celui qui vient d'être décrit : il en diffère en ce que le point brillant n'existe plus que sur la cathode, qui seule émet une flamme; le point et la flamme de l'anode ont disparu.

Quand on passe du premier régime au second, pour une même longueur de l'arc, la différence de potentiel entre les électrodes subit un accroissement notable.

CHIMIE. — *Nouvelle méthode de dosage de la vapeur de mercure dans l'air.* Note [1] de M. **P. Ménière**, présentée par M. Armand Gautier.

Chargé par feu le professeur Panas de créer, dans un but thérapeutique, un appareil à inhalations d'air mercurisé, j'ai dû rechercher une méthode qui

Fig. 1.



permît de doser d'une façon précise les quantités minimes de vapeurs mercurielles mélangées à l'air respiré.

([1]) Présentée dans la séance du 30 mars 1908.

Après avoir essayé les papiers imprégnés d'azotate d'argent ammoniacal, de chlorure d'or ou de palladium, etc. (*Merget*), réductibles sous les influences les plus diverses, le barbotage dans l'acide nitrique pour oxyder le mercure, etc., j'ai dû, sur le conseil de M. le professeur Gautier, dans le laboratoire duquel a été exécuté ce travail, recourir au mélange intime de l'air mercuriel avec les vapeurs bouillantes d'acide azotique. J'ai pu fixer ainsi la totalité du métal à l'état de nitrate que je dose ensuite comme on le verra plus loin.

L'appareil que j'emploie se compose d'un ballon en verre de 1500^{cm^3} muni de deux tubulures rodées; la première est traversée par un tube, destiné à amener le gaz à la partie inférieure; sur la deuxième s'adapte verticalement un tube serpentin Lebel-Schlœsing de gros diamètre à six spires allongées. A la suite un petit serpentin de 1^m de long à spires rapprochées plonge dans une allonge bitubulée pour l'arrivée et le départ de l'eau destinée au refroidissement. Pour éviter toute perte, ce système est relié à un second presque identique comme le montre la figure ci-jointe.

Comme accessoires un compteur à air et une trompe d'aspiration.

Mode opératoire.—Verser 125^g d'acide nitrique pur à 40° B. dans le premier ballon et 75^g dans le deuxième; après avoir fait communiquer l'appareil, d'un côté avec le compteur et la trompe à eau et de l'autre avec le mélange d'air et de vapeurs mercurielles, on chauffe jusqu'à ébullition et commencement de condensation. A ce moment on fait fonctionner la trompe de telle sorte qu'il passe 1^l d'air par minute. La quantité totale doit varier entre 100^l et 1000^l suivant les circonstances.

Cette première opération bien conduite, on laisse refroidir l'acide qui tient alors en dissolution l'azotate mercurique et l'on doit retrouver *très exactement* le poids initial de 200^g d'acide. S'il en était autrement c'est que la trompe aurait fonctionné trop tôt ou trop vite ou encore que les serpentins supérieurs auraient été insuffisamment refroidis.

La solution acide versée dans une capsule est évaporée très lentement à la température de 50° environ. Lorsqu'il ne reste plus que 4 à 5 gouttes de liquide on y verse 20^{cm^3} d'eau distillée.

Dosage. — Les quantités de mercure ainsi recueillies dans les cas les plus fréquents sont tellement minimes que les procédés de dosage ordinaires ne sont pas applicables. J'ai donc dû instituer deux méthodes : l'une destinée à l'analyse des solutions renfermant moins de $\frac{1}{10000}$ de leur poids de mercure, l'autre pour les doses supérieures.

La première repose sur l'emploi de la diphénylcarbazide du professeur Cazeneuve et qui donne dans les sels de mercure un précipité de diphénylcarbazone mercurique bleu pensée dans les solutions fortes jusqu'au $\frac{1}{100000}$, violet rose dans les solutions du $\frac{1}{100000}$ au $\frac{1}{1000000}$ et rose violacé du $\frac{1}{1000000}$ au $\frac{1}{5000000}$ de mercure et même au-dessous.

Cet élégant réactif fournit des résultats particulièrement nets dans les solutions *d'azotate* mercurique à la condition qu'elles soient très étendues, absolument pures et qu'elles ne contiennent pas au début plus de 0,5 pour 100 d'acide nitrique. Le réactif

s'obtient en faisant dissoudre à froid $0^g,25$ de diphénylcarbazide dans 100^g d'alcool à 40° C. très pur. On laisse digérer 24 heures et l'on filtre.

J'ai fait imprimer une échelle colorimétrique qui comprend 12 teintes correspondant aux quantités suivantes de mercure :

$0^g,01$ pour 100; 0,0075; 0,005; 0,0025; 0,001; 0,00075; 0,0005; 0,00025; 0,0001; 0,000075; 0,00005; 0,000025 pour 100 de liqueur.

Les 20^{cm^3} de liqueur mercurielle de l'opération précédente sont divisés en quatre parties égales. La première partie, soit 5^{cm^3}, versée dans un tube gradué est additionnée de 1^{cm^3} du réactif; deux cas peuvent se présenter : 1° la teinte obtenue est inférieure à la teinte n° 1 et il suffit de trouver la teinte similaire et de lire la quantité correspondante de mercure; 2° elle est superposable à la teinte maxima 1 et alors il faut recourir à ma deuxième méthode, car elle peut correspondre à toutes quantités égales ou supérieures à $\frac{1}{10000}$. A cet effet j'emploie une liqueur titrée obtenue par solution de $4^g,50$ d'iodure de sodium bien sec dans 1^l d'eau distillée. Ce réactif très sensible, versé dans les solutions de nitrate mercurique, donne un précipité blanc, rose ou rouge suivant leur titre, soluble dans un excès de réactif. Sachant que 1^{cm^3} de solution iodurée correspond à $0^g,001$ de Hg pur précipité puis redissous, il est aisé, en la versant *goutte à goutte et très lentement*, dans 5^{cm^3} de liquide à analyser, d'en déduire la quantité cherchée.

J'ai pu déterminer par ces deux méthodes les quantités de mercure entraînées par le passage de l'air, à des températures de 12° à 100°, sur des amalgames ($0^g,0004$ à 0,19 par mètre cube d'air), sur le mercure métallique ($0^g,0006$ à 0,42), sur la buée mercurielle ($0^g,0009$ à 0,84), sur l'onguent mercuriel ($0^g,0005$ à 0,08 à 30°), sur les flanelles de Merget ($0^g,0008$ à 0,66), etc. L'analyse de l'air d'une pièce à 15° non aérée et contenant une cuve à mercure de $0^m,90 \times 0^m,40$ a donné le cinquième jour $0^g,003$ pour 1^{m^3} et le quinzième $0^g,009$. L'air d'une chambre logeant un lapin frictionné quotidiennement à l'onguent mercuriel contenait le troisième jour $0^g,006$ par mètre cube; le huitième, $0^g,012$ ($t = 15°$-$18°$). Le mercure varie ainsi de $\frac{1}{3000000}$ à $\frac{1}{1500}$ du poids de l'air suivant les conditions.

Les méthodes et l'appareil décrits plus haut pourront fournir d'utiles indications dans les hôpitaux; dans les chambres de malades soumis aux frictions mercurielles, ainsi que dans les mines de mercure. Ils renseigneront sur la teneur en mercure des atmosphères des locaux insalubres où travaillent les miroitiers, doreurs, fabricants de thermomètres, baromètres, etc. Ils nous semblent pouvoir être aussi utilisés par les physiciens pour vérifier les tensions de vapeur du mercure qui depuis les travaux de Regnault ont été reprises par Hagen en 1882, par Ramsay et Young en 1886 et par Edward-W. Morley, en 1904, sans qu'on ait pu fixer leurs vraies valeurs.

Dosage du Mercure par la Diphényl-Carbazide (P. Ménière).

I	$0,^{gr}01$ %	$\frac{1}{10\,000}$e
II	0,0075 %	
III	0,005 %	
IV	0,0025 %	
V	0,001 %	$\frac{1}{100\,000}$e
VI	0,00075 %	
VII	0,0005 %	
VIII	0,00025 %	
IX	0,0001 %	$\frac{1}{1.000.000}$e
X	0,000075 %	
XI	0,00005 %	
XII	0,000025 %	$\frac{1}{4\,000\,000}$e

– Imp. Monrocq. Paris.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la combustion par incandescence des gaz en présence des corps oxydables et des corps incombustibles.* Note de M. **Jean Meunier**, présentée par M. Troost.

Les corps incandescents localisent la combustion à leur surface, et la manière singulière dont ils se comportent au sein des gaz explosifs, de même que le mécanisme de la combustion sans flamme s'expliquent facilement par cette propriété (*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1161 et t. CXLVI, p. 539). Les résultats expérimentaux sont différents, suivant que le corps incandescent est une substance oxydable ou une substance incombustible.

A la température ordinaire, l'affinité chimique de l'oxygène pour l'hydrogène, pour le carbone, ou pour leurs composés ne se manifeste pas dans leurs mélanges gazeux, quoique l'état gazeux, rendant le mélange parfait, eût dû favoriser considérablement la réaction : c'est qu'aucune attraction n'est exercée par les molécules comburantes sur les molécules combustibles, ou *vice versa*. A la température de l'inflammation, au contraire, l'attraction se manifeste soudaine et très vive; c'est une attraction de molécule à molécule ou attraction chimique qui dépend des proportions du mélange, de même que sa vitesse de propagation, autrement dite *explosion*. L'attraction chimique est généralement accompagnée d'une attraction à distance, *attraction de masse* ou *attraction physique*. Cela est manifeste dans le cas d'un combustible solide qui, ayant dégagé toute sa matière volatile, continue à brûler sans flamme : les molécules du corps solide ne pouvant se déplacer, il faut bien que les molécules d'oxygène aillent à leur rencontre. Celles-ci sont attirées seulement quand le solide est porté à une température suffisante : ce qui se passe à la surface d'un charbon en ignition en est la preuve. Voici à ce sujet une expérience dans laquelle l'oxygène, un gaz combustible, et un métal oxydable incandescent, le fer se trouvent en présence.

Le métal est une spirale de fil de clavecin, longue de 1^m et pesant $0^g,335$; elle est placée dans une éprouvette renversée sur la cuve à eau, au milieu d'un mélange de 100^{cm^3} de grisou et d'air, dosant 9,2 pour 100 de méthane et 18,5 pour 100 d'oxygène. La spirale, portée au rouge par un courant électrique, s'oxyde et son poids s'accroît de $0^g,0115$; cette augmentation correspond à la fixation de $8^{cm^3},5$ d'oxygène. Dans le gaz résiduel, la potasse n'indique pas une quantité sensible de CO^2, tandis que le pyrogallate fixe 10 pour 100 d'oxygène, ce qui vérifie exactement les chiffres du dosage initial et démontre que l'hydrocarbure n'a été aucunement brûlé. Le volume du fil de clavecin était de 40^{mm^3}, par conséquent 2500 fois moindre que le volume gazeux.

L'oxygène a subi l'attraction à distance, car les mouvements de convection du gaz n'auraient pas suffi pour amener au contact du métal rouge la quantité qui s'est combinée; en outre, l'oxygène a pénétré dans la masse, formant ainsi une couche d'oxyde qui se détache facilement. Cette succession de phénomènes n'a duré que quelques secondes. Les fils de plomb présentent des particularités analogues tout aussi frappantes.

Les métaux en général, mis sous forme de toiles métalliques ou de disques perforés, ne restent pas incandescents quand ils ont été chauffés et qu'ils sont ensuite traversés par un mélange gazeux inflammable. Cependant, d'autres que le platine peuvent acquérir la propriété d'entretenir la combustion sans flamme, je l'ai démontré dans ma précédente Note [1] (p. 539). Certains oxydes au contraire possèdent cette propriété à un haut degré.

L'expérience la plus simple sur ce sujet consiste à approcher le squelette de cendres d'une allumette à moitié consumée de la flamme d'une bougie ordinaire. A 4^{mm} environ de la flamme apparente, elles deviennent incandescentes; à 1^{mm} ou 2^{mm}, l'incandescence est tellement vive que l'œil ne peut en soutenir l'éclat. Vis-à-vis de la matière incandescente qu'on promène le long de la flamme, la partie éclairante de cette flamme paraît échancrée par suite de faits de l'ordre de ceux que j'ai analysés au début de cette Note.

L'intensité de l'incandescence ne dépend donc pas seulement de la nature de la substance incandescente, mais de la composition du mélange inflammable qui l'entoure. Je me propose de continuer ces recherches qui conduiront naturellement à l'étude de la combustion du gaz en présence des manchons incandescents.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur les variations de composition du phosphomolybdate d'ammoniaque : application au dosage du phosphore dans les fers, fontes et aciers.* Note de M. G. **Chesneau**, présentée par M. A. Carnot.

Les coefficients d'analyse donnant la teneur en phosphore du phosphomolybdate d'ammoniaque obtenu dans des conditions déterminées varient notablement d'un auteur à l'autre : c'est ainsi que la composition trouvée par H. Debray pour le précipité obtenu en liqueur azotique

$$(P^2O^5, 20MoO^3, 3Am^2O, 3H^2O)$$

correspond à 1,918 pour 100 de phosphore, tandis que celle admise par

---

[1] Le disque qui m'a servi était en nickel; j'ai indiqué par erreur qu'il contenait du cuivre, trompé par la coloration verte de la flamme due aux pièces accessoires en cuivre.

A. Carnot pour le précipité produit en présence de sels ammoniacaux

$$(P^2O^5, 24MoO^3, 3Am^2O, 3H^2O)$$

conduit au coefficient 1,628, qui est lui-même supérieur à celui 1,574 donné par Rivot.

Les causes d'erreur que j'ai signalées dans ma Communication du 28 octobre 1907 : dissolution du phosphomolybdate dans les liquides de lavage, surcharge par entraînement de tétramolybdate d'ammoniaque insoluble dans les sels ammoniacaux, ne sont peut-être pas étrangères à ces divergences; mais elles m'ont paru trop fortes, étant donnée l'habileté des auteurs précités, pour ne pas tenir surtout à quelque propriété inhérente au corps en question, et j'ai pensé qu'il serait possible de la mettre en lumière par des essais systématiques, exécutés en faisant varier la concentration des corps présents dans l'eau mère où s'effectue la précipitation. Cette prévision a été confirmée par les résultats de cette étude, dont je n'exposerai ici que les principaux, en renvoyant pour le détail au Mémoire plus étendu qui paraîtra dans la *Revue de Métallurgie*.

Des poids variés d'orthophosphate de soude ont été précipités par chauffage pendant 2 heures 30 minutes à 45° avec 50^{cm^3} de réactifs molybdiques de compositions différentes. Voici les résultats de deux séries faites, l'une (I) avec un réactif contenant par litre 50^g de molybdate d'ammoniaque cristallisé et 500^{cm^3} d'acide azotique de $d = 1,20$, l'autre (II) avec le même réactif additionné de 5^g de nitrate d'ammoniaque par essai :

Poids de phosphore de la prise d'essai.	Série I.		Série II.	
	Poids de phosphomolybdate séché à 105°.	Proportion pour 100 de phosphore.	Poids de phosphomolybdate séché à 105°.	Proportion pour 100 de phosphore.
mg	mg		mg	
6,648	393,0	1,69	412,0	1,62
4,443	262,4	1,69	277,9	1,60
2,205	122,6	1,79	142,0	1,58
1,115	59,5	1,87	74,5	1,51
0,554	25,5	2,17	39,7	1,41
0,277	12,3	2,25	23,3	1,28

L'addition de AzO^3Am aux eaux mères de la série I n'ayant pas donné de nouveau phosphomolybdate, les différences de poids considérables des précipités correspondants des deux séries ne peuvent s'expliquer que par une variation de composition du phosphomolybdate, variation d'ailleurs *continue* dans chaque série, ainsi que le montre la progression très régulière des coefficients.

Cette variation est en corrélation étroite avec la forme cristalline des précipités examinés sous un assez fort grossissement. Les précipités de la série I (réactif sans nitrate) sont tous formés de très petits cristaux du système cubique (cubes, octaèdres, et surtout dodécaèdres rhomboïdaux), inactifs à la lumière polarisée, très limpides, et d'un jaune d'autant plus vif qu'ils contiennent plus de phosphore. Ceux de la série II (réactif avec nitrate) ne sont plus formés de cristaux proprement dits, mais uniquement de *cristallites* en forme de trépieds représentant les arêtes du cube, et se projetant dans le champ du microscope sous forme d'étoiles à 6 branches ou de croix, suivant leur orientation. Les branches de ces cristallites ont des contours arrondis et sont criblées de cassures montrant qu'elles sont formées d'une infinité de petits grains accolés. Leur couleur est d'un jaune moins vif que celle des cristaux de la série I, et d'autant plus pâle que la teneur en phosphore diminue. Ces cristallites, très fragiles, sont également sans action sur la lumière polarisée.

Enfin, lorsque la concentration en phosphore est très faible, les contours des étoiles s'empâtent et deviennent irréguliers; de plus, on voit apparaître par place des aiguilles incolores de tétramolybdate d'ammoniaque, fortement biréfringentes.

Cette variation continue de la teneur en phosphore suivant les concentrations respectives de l'acide phosphorique, de l'acide molybdique et des sels ammoniacaux doit, à notre avis, faire envisager les précipités de phosphomolybdate d'ammoniaque non pas comme des composés définis proprement dits, mais plutôt comme des mélanges d'un composé défini avec des quantités variables d'acide molybdique (ou de tétramolybdate) dépendant de ces concentrations, le mélange paraissant homogène dans les cristaux de la série I, hétérogène dans les cristallites de la série II.

Ces variations de teneur en phosphore de phosphomolybdate d'ammoniaque suivant la composition du liquide où il se forme, expliquent aisément les divergences des coefficients proposés par les différents auteurs, indépendamment des autres causes que j'ai précédemment indiquées; de plus, la convergence des coefficients de la série II vers le coefficient 1,62, quand la concentration relative du phosphore augmente (convergence retrouvée dans d'autres essais nombreux), justifie pour des précipités d'une certaine importance les coefficients très voisins de ce chiffre, indiqués par plusieurs auteurs, et notamment celui de 1,628 proposé par A. Carnot.

En formant les précipités en liqueur ferrique, j'ai obtenu exactement les mêmes variations continues de teneur en phosphore suivant la composition du réactif molybdique, avec des surcharges additionnelles tenant à l'entraînement de molybdate ferrique pour les précipités produits avec nitrate d'ammoniaque. Ces résultats confirment pleinement l'utilité, en vue d'obtenir un précipité à composition constante, de la redissolution du pré-

cipité dans l'ammoniaque et de sa reprécipitation par l'acide azotique, caractérisant la méthode dite *par double précipitation*, de A. Carnot.

J'ai constaté, en effet, par de nombreuses séries d'essais, que la méthode par double précipitation est susceptible de donner des précipités de composition bien constante, à la condition d'observer les précautions suivantes :

1° Employer, par gramme de métal, 50^{cm^3} de réactif molybdique frais (contenant par litre : 50^g de molybdate d'ammoniaque cristallisé, 50^{cm^3} d'ammoniaque concentrée et 500^{cm^3} d'acide azotique de densité 1,20, réactif préparé à froid) et 5^g de nitrate d'ammoniaque;

2° Faire la première précipitation entre 65° et 70° (1 heure 30 minutes), de façon à éviter toute production de tétramolybdate d'ammoniaque;

3° Dissoudre toujours le précipité par la même quantité d'ammoniaque (50^{cm^3} d'ammoniaque au quart); après avoir réacidifié par l'acide azotique concentré, attendre que le précipité se soit reformé pour rajouter dans l'eau mère 15^{cm^3} de réactif molybdique; maintenir 2 heures à 40°, et laver le précipité à l'eau pure.

En opérant ainsi, le phosphomolybdate de seconde précipitation, reformé dans une eau mère ne contenant que du nitrate acide d'ammoniaque, a une composition constante, indépendante de la concentration en phosphore : desséché à 105°, il contient 1,60 pour 100 de phosphore; redissous dans l'ammoniaque et évaporé à sec, puis chauffé jusqu'à 400° à 450°, il donne un pyromolybdate bleu à 1,69 pour 100 de phosphore.

CHIMIE MINÉRALE. — *Chlorures de dimercuriammonium ammoniacaux.* Note de M. **H. Gaudechon**, présentée par M. A. Ditte.

L'étude thermochimique du composé $AzHg^2Cl, AzH^4Cl$ aussi formulé AzH^2HgCl (*Comptes rendus*, t. CXLV, p. 1421) m'avait conduit à envisager ce corps comme le sel d'une base complexe.

En faisant agir AzH^3 liquéfié ou gazeux sec à 10°-15° sur le $AzHg^2Cl.H^2O$, j'ai obtenu un corps jaune serin amorphe, répondant à la formule $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$. Ce composé se produit également dans l'action de AzH^3 liquéfié sur le $(HgO)^3.HgCl^2$ et aussi par un contact prolongé du $AzHg^2Cl.H^2O$ et d'une solution de AzH^3 dans l'alcool absolu.

Analyse. — Trouvé : $Hg = 87,3$; $Az = 4,51$; $Cl = 7,6$. — Calculé pour $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$: $Hg = 87,33$; $Az = 4,58$; $Cl = 7,74$.

L'état du $AzHg^2Cl.H^2O$ employé dans la préparation n'est pas indiffé-

rent; il faut opérer de préférence avec le corps obtenu à basse température (10°-15°), lavé à l'eau froide et séché à froid sur P^2O^5 dans le vide. Pour obtenir le $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ on le sèche vers 50° dans un courant de AzH^3.

Le $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ est stable à 100° en l'absence d'eau. Il supporte même une température de 170° C. dans le vide pendant quelques minutes sans se décomposer, c'est donc un corps très stable; il m'a été impossible jusqu'ici d'en séparer le groupement $AzHg^2Cl$, pas plus qu'on ne réussit à le séparer du composé $AzHg^2ClH^2O$.

En raison de certaines singularités observées dans l'action plus prolongée de la chaleur sur ce dérivé ammoniacal, je réserve pour l'instant l'étude plus détaillée de cette question.

Action de l'eau. — A 15° le corps est décomposé en $AzHg^2Cl.H^2O$ et AzH^3 dissous, l'eau intervenant dans la réaction. En présence d'une solution concentrée de AzH^3 ($200^g = 1^l$) le corps ne se décompose que très lentement; il est à présumer qu'il serait stable en présence d'une solution de AzH^3 plus concentrée sous pression.

Par contre, le $AzHg^2Cl.H^2O$ ne paraît pas modifié après 1 mois de contact avec une solution concentrée de AzH^3 dans l'eau.

La potasse à froid dégage le AzH^3 additionnel; à chaud, elle décompose le corps en HgO cristallisé brun, AzH^3 et KCl.

Action de HCl *dissous.* — Le $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$, instable en présence d'eau, donne, avec HCl dilué, $2AzHg^2ClH^2O + AzH^4Cl$ dissous, lesquels se recombinent lentement pour donner $AzHg^2ClAzH^4Cl$ et $AzHg^2Cl.H^2O$. On ne peut donc obtenir, en présence de l'eau, un composé $(AzHg^2Cl)^2AzH^4Cl$; c'est le $AzHg^2ClAzH^4Cl$ qui se forme; il est stable, comme on sait, en présence d'une solution diluée de AzH^4Cl. L'existence du composé $(AzHg^2Cl)^2AzH^4Cl$, qui serait le chlorhydrate du corps étudié, est possible, mais en l'absence d'eau; de même que le composé $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ n'existe pas davantage en présence de ce solvant.

Données thermochimiques. — La dissolution du $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ sol. dans 24KCAz dégage $+121^{Cal},5$. On en déduit que

$$(AzHg^2Cl)^2.2H^2O\,\text{sol.} + AzH^3\,\text{gaz.} = (AzHg^2Cl)^2AzH^3\,\text{sol.} + 2H^2O\,\text{liq.}$$

dégage $+10^{Cal},2$ ($+5^{Cal},9$ à partir de AzH^3 liquéfié; $+1^{Cal},4$ à partir de AzH^3 dissous).

La chaleur de formation à partir de $(AzHg^2Cl)$ sol. et AzH^3 gaz. serait

$$(+10^{Cal},2 + q = Q),$$

q étant la chaleur de fixation de $2H^2O$ sol. sur $(AzHg^2Cl)^2$ que j'ai évaluée hypothétiquement et par analogie à $+3^{Cal},3$, de telle sorte qu'on aurait pour Q une valeur $\geqq 13^{Cal},5$.

Ces données expliquent la possibilité d'obtenir ce corps à la faveur de l'énergie fournie par AzH^3 sous l'état gazeux ou liquéfié; elles montrent, en outre, que la réaction, à partir de AzH^3 dissous, ne dégage presque pas de chaleur, indice d'une réaction limitée.

Action de AzH^3 *gazeux.* — Le $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ est capable de fixer à 0° le gaz AzH^3 sec pour donner le composé $(AzHg^2Cl)AzH^3$ instable dans ces conditions; pour m'assurer de son existence, j'ai vérifié que le système

$$(AzHg^2Cl)^2AzH^3 \text{ sol.} + AzH^3 \text{ gaz.} \rightleftharpoons (AzHg^2Cl)^2(AzH^3)^2$$

obéit à la loi des tensions fixes (système hétérogène univariant).

Les pressions du gaz AzH^3, sous l'influence desquelles $AzHg^2Cl AzH^3$ est en équilibre, sont à :

$t = -21°$	$p = 21^{cm}$ Hg
$t = \quad 0$	$p = 38$ Hg
$t = +\ 8$	$p = 62$ Hg

La courbe passant par ces trois points est sensiblement parallèle et voisine de celle obtenue pour le composé $AgCl, 3AzH^3$ par Isambert (*Annales de l'École Normale*, 1868).

En extrapolant on peut admettre que vers 13° le corps a une tension voisine de 76^{cm} Hg. Par application de la loi énoncée par M. Matignon (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899) relative à la constance de la variation d'entropie dans les systèmes semblables, se dissociant avec une même pression de dissociation, on peut déduire que la chaleur de fixation de la deuxième molécule de AzH^3 est d'environ $+ 9^{Cal},4$, en admettant pour les chlorures ammoniacaux que $\frac{Q}{T} = 0,033$. Quantité de chaleur notablement inférieure à la fixation de la première molécule.

Il résulte de ces faits qu'aux deux composés $(AzHg^2Cl)^2H^2O$ et $AzHg^2Cl.H^2O$ correspondent deux dérivés $(AzHg^2Cl)^2AzH^3$ et $(AzHg^2Cl)AzH^3$ dans lesquels les éléments de l'eau sont remplacés par les éléments du gaz ammoniac, fait non isolé dans les combinaisons de la Chimie minérale. On peut considérer ces corps comme des chlorures de dimercuriammonium ammoniacaux, dans lesquels le groupement $AzHg^2Cl$, non isolé jusqu'ici, se comporte comme un véritable chlorure métallique.

D'autre part le composé $AzHg^2Cl, AzH^4Cl$ de Rammelsberg, Pesci et Ray, écrit AzH^2HgCl par Hoffmann, Marburg et Stromhölm, peut être considéré comme le chlorhydrate de la base complexe ammoniacale précitée : qu'on peut écrire $[(AzHg^2Cl)AzH^3]HCl$, plutôt que comme un sel double, et de même que $PtCl^4.2KCl$ s'écrit plus logiquement $PtCl^6K^2$; ceci dit sans

préjuger des formules de constitution qu'on peut attribuer à ce genre de composés, question que je réserve pour l'instant, désirant avant tout généraliser ces quelques faits.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'arbutine et quelques-uns de ses dérivés, considérés au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur dédoublement pa l'émulsine.* Note (1) de MM. **Em. Bourquelot** et **H. Hérissey.**

Au cours de nos recherches sur les glucosides, nous avons été amenés à énoncer la proposition suivante : *Tous les glucosides hydrolysables par l'émulsine dérivent du glucose d et sont lévogyres.* Cette proposition s'applique à tous les glucosides de ce groupe nouvellement découverts (2). On pourrait ajouter qu'elle s'applique également à tous les autres si, parmi ceux-ci, il n'en existait quelques-uns dont les propriétés optiques n'ont pas encore été spécialement étudiées. L'arbutine est un de ces derniers, et il nous a semblé qu'il y aurait intérêt à rechercher si ce glucoside, lui aussi, rentrait dans la règle commune.

Nous nous sommes trouvés, à l'origine de ce travail, en présence d'une assez grande difficulté résidant dans ce fait que l'arbutine, $C^6H^4\langle{}^{OC^6H^{11}O^5}_{OH}$, en tant que glucoside fournissant par hydrolyse 1^{mol} de glucose *d* et 1^{mol} d'hydroquinone (Strecker), n'a pas été jusqu'ici, à notre connaissance, obtenue à l'état de principe immédiat pur. Le produit désigné sous ce nom est, d'après H. Schiff et d'autres auteurs, un mélange d'arbutine vraie et de méthylarbutine, ce qui explique pourquoi, par hydrolyse, on obtient à la fois de l'hydroquinone et de la méthylhydroquinone. On n'a même pas pu, par cristallisations fractionnées, séparer les deux glucosides; aussi plusieurs chimistes, J. Habermann surtout, ont-ils prétendu que l'arbutine était, non pas le mélange mentionné ci-dessus, mais un glucoside beaucoup plus complexe, $C^{25}H^{34}O^{14}$, renfermant les éléments de l'hydroquinone, de la méthylhydroquinone et du glucose.

---

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1908.

(2) Aucubine (Bourquelot et Hérissey, 1902), sambunigrine (Bourquelot et Danjou, 1905), prulaurasine (Hérissey, 1905), jasmiflorine (Vintilesco, 1906), taxicatine (Lefebvre, 1906), bakankosine (Bourquelot et Hérissey, 1907), verbénaline (Bourdier, 1907).

Nous avons pensé qu'une simple observation cryoscopique trancherait cette question.

La cryoscopie dans l'eau d'un produit commercial, convenablement purifié, a donné pour le produit sec : $M = 268$.

Le poids moléculaire théorique pour $C^{12}H^{16}O^7$ est 272, valeur tout à fait en désaccord avec la formule d'Habermann; c'est donc l'opinion de Schiff, d'ailleurs la plus généralement admise, qui est conforme à la réalité.

Avant purification, ce produit non desséché donnait une solution aqueuse, $\alpha_D = -61°,76$. Après purification, on a trouvé, toujours pour le produit non desséché, $\alpha_D = -61°,3$. Ce dernier produit a perdu, par dessiccation à 120°-125°, 5,15 pour 100 d'eau, ce qui conduit pour la matière sèche à un pouvoir rotatoire de $-64°,7$.

Nous avons préparé trois dérivés de l'arbutine déjà connus, afin de les étudier au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur hydrolyse éventuelle par l'émulsine : la méthylarbutine, la benzylarbutine et la dinitroarbutine.

Méthylarbutine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OC^6H^{11}O^5 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$. — Ce dérivé a été obtenu, en suivant les indications de H. Schiff, par action de l'iodure de méthyle. On transforme ainsi l'arbutine du mélange en méthylarbutine, et alors le tout se trouve constitué par ce dernier composé. La méthylarbutine obtenue fondait, après dessiccation, à 175°-176° (corr.). Son pouvoir rotatoire était, pour le produit sec et en solution aqueuse, $\alpha_D = -63°,43$.

En ajoutant de l'émulsine à une solution aqueuse à 2 pour 100, on a constaté, au bout de quelques jours, que la rotation, d'abord gauche, avait passé à droite, et que le liquide réduisait alors fortement la liqueur cupro-potassique.

Benzylarbutine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OC^6H^{11}O^5 \\ \diagdown OCH^2C^6H^5 \end{matrix}$. — Ce dérivé a été préparé en suivant, d'une façon générale, les indications de Schiff et Pellizzari.

Nous l'avons obtenu à l'état pur, cristallisé avec 1^{mol} d'eau (4,84 pour 100) et fondant à 161°-162°.

La solution aqueuse de benzylarbutine, saturée à 16°, examinée au polarimètre dans un tube de $0^m,50$, accusait une rotation gauche d'environ 6'. Cette faible valeur tient à ce que la benzylarbutine est extrêmement peu soluble dans l'eau froide. Aussi avons-nous déterminé son pouvoir rotatoire dans l'alcool à 95°. On a trouvé pour le composé sec : $\alpha_D = -44°,47$ (température, 17°).

Pour pouvoir étudier l'action de l'émulsine sur la benzylarbutine, nous avons fait agir le ferment sur ce composé finement pulvérisé en suspension dans l'eau. On obtient bientôt, dans ces conditions, une solution dextrogyre et réduisant fortement la liqueur cupro-potassique.

La méthylarbutine et la benzylarbutine ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer, ce qui les distingue de l'arbutine commerciale primitive qui, elle, est colorée en bleu par ce réactif. Cette dernière contient donc de l'arbutine vraie. Une

autre preuve de ce fait est qu'on peut préparer avec le produit commercial une forte proportion de benzylarbutine, ce qu'on ne pourrait faire s'il était uniquement composé de méthylarbutine. Il résulte en outre de nos observations que le pouvoir rotatoire de l'arbutine vraie doit être très voisin de celui de la méthylarbutine, puisque nous avons trouvé pour cette dernière — 63°,43 et pour le mélange commercial — 64°,7.

Dinitroarbutine $C^6H^2\begin{cases}OC^6H^{11}O^5\\OH\\(AzO^2)^2\end{cases}$. — Ce composé a été préparé en suivant les indications de Strecker. Ses solutions aqueuses, fortement colorées en jaune, sont lévogyres; elles ne réduisent pas la liqueur cupro-potassique. Par l'action de l'émulsine, elles deviennent fortement réductrices.

En résumé, on voit que l'arbutine et les trois dérivés que nous avons étudiés satisfont à la proposition énoncée plus haut : ils sont hydrolysables par l'émulsine; ils dérivent du glucose *d* et sont lévogyres.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude comparative de la déshydratation des acides atrolactique et p-méthoxyatrolactique. Acides p-méthoxyatropique et di-p-méthoxyatropique.* Note de M. J. **Bougault**, présentée par M. A. Haller.

En étudiant comparativement l'action de quelques déshydratants sur l'acide atrolactique et sur son analogue, l'acide *p*-méthoxyatrolactique $CH^3OC^6H^4COH(CH^3)CO^2H$, que j'ai fait connaître antérieurement (¹), j'ai constaté que les résultats étaient notablement différents non seulement au point de vue quantitatif, mais aussi au point de vue qualitatif. Ainsi donc la substitution, dans l'acide atrolactique, de 1^{at} d'hydrogène par un groupe méthoxy (OCH^3) a une grande influence sur les réactions effectuées sur la chaîne latérale située en para par rapport à la substitution. Des faits de ce genre sont déjà connus, mais celui-ci est particulièrement net.

I. *Déshydratation de l'acide atrolactique.* — L'acide atrolactique ou plutôt son éther éthylique, d'après Ladenburg (²), est déshydraté par chauffage prolongé à l'ébullition avec 50 parties d'acide chlorhydrique (3^{vol} d'acide, $D = 1,19$ avec 1^{vol} d'eau) : il donne de l'acide atropique et un peu d'acide

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XXV, 1902, p. 544.
(²) *Liebig's Annalen*, t. CCXVII, 1883, p. 109.

isatropique de Fittig. En employant 15 parties d'acide chlorhydrique non dilué, j'ai obtenu la même transformation en acide atropique, au bout de 30 minutes de chauffage au bain-marie bouillant.

D'autre part, en opérant à froid (contact de 5 à 6 mois) j'ai obtenu, non plus de l'acide atropique, mais de l'acide β-chlorhydratropique $C^6H^5-CH(CH^2Cl)-CO^2H$, résultant de la fixation de HCl sur l'acide atropique résultant d'une première réaction. Il y a eu en outre formation d'un peu d'acide isatropique de Fittig.

Mais l'acide atrolactique chauffé à l'ébullition avec l'acide acétique ou les acides minéraux dilués (HCl ou SO^4H^2 à 10 pour 100) pendant plusieurs heures n'a pas donné de quantités appréciables d'acide atropique.

II. *Déshydratation de l'acide p-méthoxyatrolactique.* — L'acide *p*-méthoxyatrolactique se déshydrate beaucoup plus facilement. L'ébullition avec l'acide acétique donne rapidement et avec de bons rendements l'acide *p*-méthoxyatropique ; il en est de même par l'emploi des acides minéraux dilués.

Avec l'acide chlorhydrique concentré, l'action se complique de la formation d'un nouvel acide qui répond, par sa composition, à la condensation de 2^{mol} d'acide *p*-méthoxyatropique. Cet acide, que, par raison d'analogie, j'avais lieu de croire comparable à l'acide isatropique de Fittig, possède en réalité des fonctions différentes. Pour éviter la confusion, je l'ai dénommé *acide di-p-méthoxyatropique* $(C^{10}H^{10}O^3)^2$.

Au bout de 48 heures de contact à froid, l'acide chlorhydrique transforme l'acide *p*-méthoxyatrolactique en un mélange, à peu près à parties égales, d'acide *p*-méthoxyatropique et d'acide di-*p*-méthoxyatropique. A la température du bain-marie, en 15 à 20 minutes, la transformation se fait complètement dans le sens de l'acide di-*p*-méthoxyatropique.

Cet acide, du reste, dérive de la condensation de l'acide *p*-méthoxyatropique préalablement formé, comme je l'ai vérifié en partant directement de ce dernier.

III. *Acide p-méthoxyatropique* $CH^3OC^6H^4-C\begin{matrix}\nearrow CH^2 \\ \searrow CO^2H\end{matrix}$. — L'ébullition, avec l'acide acétique, de l'acide *p*-méthoxyatrolactique paraît être le procédé le plus avantageux pour la préparation de cet acide.

L'acide fond à 119°-120°. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement en belles paillettes miroitantes. Il est assez soluble dans l'éther, la benzine et l'alcool, insoluble dans l'éther de pétrole. Il fixe Br^2 en donnant un dibromure fondant vers 142°.

IV. *Acide di-p-méthoxyatropique* $(C^{10}H^{10}O^3)^2$. — Cet acide se prépare le plus

facilement, par l'action de HCl concentré (15 parties), à la température du bain-marie sur l'acide *p*-méthoxyatrolactique [1].

Il fond à 215° et est peu soluble dans les dissolvants ordinaires. L'alcool ou l'acide acétique bouillants conviennent le mieux pour sa purification. Titré alcalimétriquement, en présence de phtaléine du phénol, il accuse un poids moléculaire égal à 356 (calculé pour un acide monobasique); mais si l'on fait le titrage, par retour à la neutralité après ébullition de quelques instants avec un excès d'alcali, on trouve un poids moléculaire moitié moindre (178, calculé pour un acide monobasique). On a donc affaire à un acide lactonique.

Il présente cette particularité que la tendance à la fermeture de la chaîne lactonique est beaucoup plus grande que dans la plupart des acides lactoniques; elle s'opère, pour une proportion notable, même en liqueur nettement alcaline. Le titrage ci-dessus doit donc s'effectuer assez rapidement pour être exact.

Fittig [2] a proposé, pour représenter la formule de son acide isatropique, le schéma (I). En adoptant les conclusions de ce savant, le schéma (II) pourrait représenter l'acide di-*p*-méthoxyatropique. La liaison

(I) C^6H^5 CO^2H / C^6H^4 C — CH^2 / CH — CH^2 / CO^2H

(II) $CH^3O - C^6H^4$ / C — CH^2 / $CH^3O - C^6H^3$ CO / O / C — CH^2 / CO^2H

directe des groupes (CH^2) ne me paraît guère vraisemblable.

Je donne la préférence au schéma (III)

(III) CH^3 / C / $CH^3O - C^6H^4$ O / CO $C^6H^3 - OCH^3$ / C / CO^2H CH^3

(IV) CH^3 CO^2H / C / C^6H^4 C^6H^4 / C / CH^3 CO^2H

pour l'acide di-*p*-méthoxyatropique. Dans le même ordre d'idées, il me

(1) Il se forme également sous l'influence des acides minéraux dilués, mais lentement et après une très longue ébullition.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CCVI, 1881, p. 66.

semble que le schéma (IV) représenterait mieux l'acide isatropique de Fittig en ce qu'il expliquerait plus aisément la formation, par oxydation, d'anthraquinone que l'hypothèse de Fittig n'explique guère.

Jusqu'ici les produits d'oxydation de mon acide di-*p*-méthoxyatropique ne m'ont donné aucun renseignement sur sa constitution.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de mélanges d'isomères à point de fusion constant dans la réaction de Friedel et Crafts.* Note de MM. G. **Perrier** et H. **Caille**, présentée par M. A. Haller.

Dans l'application de la méthode de Friedel et Crafts à la préparation des cétones, les différents isomères qui peuvent exister prennent naissance.

Plusieurs procédés autres que la distillation et la cristallisation fractionnées ont été préconisés pour les séparer; en particulier l'un de nous a indiqué en 1896 [1] une méthode basée sur la différence de stabilité et de solubilité dans le sulfure de carbone des composés d'addition que forment les cétones avec le chlorure d'aluminium.

Lorsqu'on opère par cette méthode, il est *nécessaire,* pour obtenir une bonne séparation, d'*isoler* les premiers cristaux dès qu'ils se déposent.

Ce sont eux qui, décomposés par l'eau, fournissent l'un des isomères absolument pur.

Pour ne pas avoir suivi exactement cette technique, dans la préparation des phénylnaphtylcétones, dont nous poursuivons actuellement l'étude, nous avons obtenu, après décomposition par l'eau de la masse cristalline, au lieu de l'isomère β, un produit fondant *très nettement à* 54° et que plusieurs cristallisations successives dans l'alcool abandonnent toujours identique à lui-même.

On obtient également ce même composé lorsqu'on suit le mode opératoire habituel qui consiste à traiter immédiatement par l'eau, après avoir recueilli la quantité théorique d'acide chlorhydrique, les *produits de la réaction.*

Ce composé ne correspond évidemment ni au dérivé α, dont le point de fusion est 75°, ni au dérivé β, qui fond à 82°.

Nous sommes parvenus à le dédoubler en ces deux isomères : 1° par cristallisation dans la ligroïne et séparation mécanique des cristaux qui se

(1) G. Perrier, *Thèse de Paris*, 1896.

déposent; 2° par la méthode de Rousset [1], formation dans le benzène du dérivé picrique β insoluble, à l'exclusion du dérivé α.

Quelle est donc la nature de ce composé se dédoublant en α et β, et fondant *nettement* à une température inférieure à ces deux constituants?

L'analyse élémentaire et la cryoscopie dans le benzène conduisent à la formule $C^6H^5 - CO - C^{10}H^7$.

Ce résultat n'est pas incompatible avec une combinaison moléculaire se dédoublant dans le benzène, mais il peut tout aussi bien correspondre à un *simple mélange mécanique* qui, comme les mélanges de sels ou les alliages, fond à température plus basse que les constituants.

Des recherches que l'un de nous poursuit par des procédés physiques, sur ce cas et d'autres analogues, donnent à penser qu'on se trouve en présence d'un simple mélange voisin de l'eutectique.

L'existence de ces mélanges permet d'expliquer les points de fusion variés attribués par des auteurs différents à un même corps.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de signaler la formation, dans l'application de la méthode de Friedel et Crafts, de ces mélanges d'isomères à allures de composés définis, afin de mettre en garde les chercheurs contre des conclusions trop hâtives.

BOTANIQUE. — *Sur la constitution de la membrane chez les Diatomées.* Note de M. L. MANGIN, présentée par M. Guignard.

La constitution de la membrane des Diatomées est encore incertaine; tous les auteurs qui traitent de ces plantes ne donnent sur cette constitution que des renseignements vagues ou contradictoires : la partie organique de cette membrane aurait, suivant les uns, les réactions de la cellulose; suivant d'autres, elle constituerait une substance qui, sans posséder ces réactions, serait cependant voisine de la cellulose. Ces deux affirmations sont également contraires à la réalité.

Lorsqu'on fait agir sur les Diatomées les réactifs colorants des substances fondamentales de la membrane, tels que je les ai depuis longtemps définis, on s'aperçoit que les réactifs de la callose et de la cellulose ne communiquent à la membrane aucune coloration; par contre, les réactifs des composés pectiques, c'est-à-dire les matières colorantes basiques, réagissant dans un

---

[1] ROUSSET, *Thèse de Lyon*, 1896.

milieu neutre, se fixent plus ou moins énergiquement sur les valves des Diatomées. La membrane de ces plantes est donc constituée, à l'exclusion de la cellulose et de la callose, par des composés pectiques ou des substances ayant exactement les mêmes réactions que ces corps. Ce fait explique pourquoi divers auteurs ont obtenu, sans s'en expliquer la cause, des colorations plus ou moins nettes, mais fugaces, avec le bleu de méthylène, la safranine, l'hématoxyline, etc.

Quand on emploie des Diatomées fraîches ou conservées dans l'alcool, la coloration est toujours très inégale et souvent presque nulle; on ne peut obtenir de résultats certains qu'à l'aide de l'hématoxyline alunée vieille, après l'action préalable de certains sels : alun de fer, vanadate d'ammonium, etc. Lorsqu'on veut obtenir une élection colorante puissante sans être gêné par les masses plasmiques, il faut faire subir aux Diatomées un traitement préalable. En effet, la silice, qui imprègne les valves en plus ou moins grande abondance, est si intimement combinée à la matière organique que les réactions de celle-ci sont entièrement masquées. Il se produit ici un phénomène analogue à celui que manifestent les tissus lignifiés, où les combinaisons aromatiques unies à la cellulose et à la pectose masquent complètement ces dernières substances. Quelle que soit la nature de cette combinaison sur laquelle nous ne pouvons nous prononcer, il faut d'abord la détruire pour pouvoir observer l'action élective de la substance organique. On obtient ce résultat par le séjour des plantes dans certains liquides : acide chlorhydrique et chlorate de potassium, hypochlorite de potasse ou eau de brome, auquel succède une macération dans une solution de potasse caustique. Ces divers agents sont précisément ceux qui permettent de développer l'action élective de la cellulose et de la callose.

Après ces divers traitements, les colorants basiques sont fixés pas la membrane et accusent avec une très grande netteté les détails de structure les plus délicats. Toutefois, parmi ces colorants, on doit surtout préférer le rouge de ruthénium et l'hématoxyline alunée vieille, qui permettent d'obtenir des préparations durables montées dans le baume de Canada.

La constitution de la membrane des Diatomées est donc très simple, comme chez les Péridiniens, avec cette différence toutefois que, chez ces derniers, la cellulose existe seule ou presque seule, tandis que chez les Diatomées les composés pectiques sont à l'état de pureté. Cette constitution explique l'abondance du mucilage pectosique sécrété par un grand nombre d'espèces et dont la formation paraissait indépendante de la membrane.

La méthode de coloration fondée sur la constitution de la membrane pré-

sente un grand intérêt pratique au point de vue de la détermination des espèces. Actuellement, pour étudier la structure intime des valves, on est encore réduit au procédé de la calcination. Ce procédé, qui fournit pour les Diatomées de fond des résultats assez nets, est très défectueux pour les Diatomées du plankton; à cause de la faible silicification des valves, la délicatesse de la structure ne résiste pas à la calcination, on ne peut observer que des fragments d'individus et les rapports des valves, les relations entre les individus sont méconnues. L'emploi des colorants sur les Diatomées fraîches ou successivement traitées par les hypochlorites et la potasse remédie à ces inconvénients.

La coloration du plankton à l'état naturel permet seule d'en faire une analyse complète et de définir les rapports des individus; elle met en évidence avec la plus grande netteté les fins cordons muqueux qui hérissent la carapace de certaines espèces. Tel est le cas, par exemple, pour les chaînes de *Thalassiosira gravida* et *Nordenskioldi* si caractéristiques avec les individus entourés d'une auréole de cils ou de cirrhes qui atteignent souvent une grande longueur. Tantôt ces prolongements, quoique rectilignes, paraissent flexibles (*Th. gravida*), tantôt ils doivent leur rigidité à la présence d'un minéral, la silice sans doute, qui les rend fragiles et cassants (*Th. Nordenskioldi*).

On peut observer aussi, chez les spores durables de certains *Chœtoceros*, notamment du *Ch. teres*, les couronnes de filaments fins et flexibles qui se détachent de la partie équatoriale de la spore, bien différents des prolongements silicifiés qui ornent les valves de certaines espèces.

D'autre part, la structure des valves laisse apparaître, en outre des côtes, des perles ou des stries, des ornements qu'on ne soupçonnait pas, même après l'emploi de la calcination. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, on peut aisément constater que les espèces des genres *Chœtoceros, Leptocylindrus, Ditylium, Bacteriastrum,* possèdent, contrairement à l'opinion courante, des valves en étuis cylindriques ou aplatis à structure annelée ou écailleuse très uniforme. La présence des écailles (*Ditylium*), des anneaux (*Leptocylindrus, Bacteriastrum, Chœtoceros*) nous amène à remanier certains genres. Ainsi, chez les *Chœtoceros,* il y aura lieu de distinguer, dans les espèces du genre, deux groupes bien différents : les *Chœtoceros annelés* et les *Chœtoceros lisses.* Les premiers définis par leurs valves annelées, comme le *Chœtoceros teres, Ch. Lorenzianum,* etc., sont les espèces à valves plus longues que larges; les secondes comprendraient les espèces à valves plus larges ou aussi larges que longues. En conséquence, le genre *Peragallia* de

Schutt cesse d'être distinct et rentre dans la section des *Chætoceros annelés*.

Dans un travail plus étendu, je développerai, avec la description de la technique nouvelle, les données qu'elle a révélées sur la structure des Diatomées du plankton.

PHYSIOLOGIE. — *Action de l'état hygrométrique sur les échanges respiratoires.* Note de M. J. Cluzet, présentée par M. Bouchard.

Les échanges respiratoires ont été étudiés en plaçant l'être vivant soit dans un espace relativement grand, soit dans un espace relativement petit mais ventilé, sans jamais tenir compte complètement de l'état hygrométrique; or, dans l'espace relativement grand, l'état hygrométrique augmente sans cesse par suite de la vapeur d'eau produite par l'animal; dans l'espace relativement petit, l'état hygrométrique varie avec les conditions atmosphériques, l'intensité de la ventilation, la taille de l'animal, etc.

Dans mes expériences, un animal de petite taille, cobaye ou rat blanc, est enfermé dans une cloche de 8^l environ de capacité qui, suivant les cas, est entourée de glace, d'eau courante ou placée dans une étuve. Une ventilation relativement considérable, d'environ 60^l à l'heure, permet de faire arriver dans la cloche soit de l'air sec, soit de l'air saturé à la température considérée. L'acide carbonique de l'air sortant de la cloche est absorbé par une solution de potasse et, dans le cas du courant d'air sec, la vapeur d'eau produite par l'animal est absorbée par l'acide sulfurique : des pesées initiales et finales font connaître les poids de ces corps exhalés pendant l'expérience, d'une durée moyenne de 1 heure et demie.

Les nombres obtenus prouvent que l'influence de l'état hygrométrique est différente suivant la température.

Pour les températures basses ou moyennes, la production de CO^2, qui diminue quand la température croît, est plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, en milieu sec qu'en milieu saturé; en outre, la différence entre les quantités d'acide carbonique exhalées, qui peut atteindre jusqu'à 20 pour 100 à 3°, diminue en général quand la température s'élève.

Mais à partir d'une certaine température, variant suivant les individus entre 23° et 28°, il n'en est plus de même, *en général*. La production carbonique, qui augmente avec la température, est plus petite dans l'air sec que dans l'air saturé; la différence croît d'ailleurs avec la température et atteint jusqu'à 30 pour 100 au-dessus de 30°. A titre d'exemple, voici les nombres obtenus avec un cobaye d'un poids moyen

de 240g :

		3°,2	10°	12°	18°	23°	25°	26°	30°,5	34°
Température intérieure de la cloche.....		3°,2	10°	12°	18°	23°	25°	26°	30°,5	34°
CO^2 produit par heure par kilog. (en grammes).	Air sec....	5,024	3,912	3,920	3,402	2,245	1,988	1,994	2,103	2,355
	Air saturé.	4,369	3,670	3,347	3,300	2,095	2,246	2,278	2,657	2,979
Température rectale à la fin de l'expérience.	Air sec....	39°,5	39°,4	38°,8	»	38°,9	»	39°,5	40°	41°,2
	Air saturé.	39°,3	38°,9	39°,3	39°,2	38°,8	39°,5	39°,6	40°,8	42°,5
Poids d'eau (en grammes) évaporé en 1 heure par l'animal en air sec........		0,303	»	0,412	»	»	0,865	»	1,028	2,355

Ainsi, d'après mes expériences, le minimum de production carbonique (déjà obtenu par Page, Frédéricq, Falloise) a également lieu, *en général*, en milieu sec et en milieu saturé, dans le voisinage de 25°. Mais il n'en est pas toujours ainsi, et (comme Pflüger, Litten) j'ai obtenu chez deux très jeunes cobayes, dont l'un était préalablement accoutumé aux hautes températures, et chez un rat blanc une diminution constante dans la production de CO^2; dans ces cas, la quantité d'acide carbonique exhalée était presque toujours supérieure en milieu sec, et la température rectale demeurait sensiblement constante, même aux hautes températures. Voici les nombres obtenus sur le cobaye *accoutumé*, dont le poids moyen était 155g :

Température intérieure de la cloche.......		24°	28°	30°	34°	35°
CO^2 produit par heure et par kilog. (en grammes).	Air sec......	3,423	2,853	2,760	2,293	1,891
	Air saturé...	3,106	2,620	2,987	2,165	1,602
Température rectale à la fin de l'expérience.	Air sec......	38°,9	39°,8	40°,2	40°,1	40°,5
	Air saturé...	39°,1	39°,7	40°,3	40°,4	40°,5

Ces résultats me paraissent s'expliquer de la manière suivante, en ce qui concerne les températures extrêmes :

A basse température, l'animal évapore et rayonne davantage en air sec; aussi, pour maintenir sa température constante (les nombres cités plus haut montrent qu'il y parvient), il brûle plus que dans l'air saturé.

A haute température, l'animal ne peut pas, en général, empêcher son échauffement et les combustions augmentent avec sa température; dans l'air sec, cependant, l'animal évapore beaucoup d'eau (polypnée thermique de Richet) et il retarde ainsi son hyperthermie, mais dans l'air saturé, où ce moyen lui fait défaut, la régulation est rapidement impossible. Dans les cas exceptionnels où l'animal réussit à empêcher son échauffement, on constate qu'il réduit ses combustions à mesure que la température s'élève, et il les réduit moins en air sec qu'en air saturé, parce que dans l'évaporation, possible seulement en air sec, il trouve déjà un puissant moyen de refroidissement.

PHYSIOLOGIE. — *De l'action de l'extrait alcoolique de l'urine humaine normale sur la pression artérielle.* Note de MM. **J.-E. Abelous** et **E. Bardier**, présentée par M. Bouchard.

Il y a déjà longtemps que le professeur Bouchard a fait connaître les effets physiologiques de l'extrait alcoolique de l'urine normale. Il a montré que cet extrait, injecté dans les veines d'un animal, détermine la narcose, la diurèse et la salivation.

Il nous a été permis de découvrir une autre action qui, à notre connaissance du moins, n'a pas encore été signalée. Nous voulons parler de l'action sur la pression sanguine.

On dissout dans 40^{cm^3} à 50^{cm^3} d'eau le résidu résultant de l'évaporation au bain-marie bouillant de l'extrait alcoolique de 1^l d'urine humaine normale. Cette urine a été fournie par le personnel du laboratoire (4 adultes en bonne santé) et émise dans le cours de l'après-midi.

Si l'on injecte 5^{cm^3} de cette liqueur (neutralisée par du bicarbonate de soude) dans la veine saphène d'un chien anesthésié (morphine et chloroforme), on constate que presque immédiatement après l'injection il se produit un certain nombre de mouvements respiratoires (5 à 6) d'une amplitude très grande. En même temps, la pression artérielle s'élève brusquement de 40^{mm} à 50^{mm} de mercure, puis, l'excitation du centre respiratoire ayant cessé, la pression s'abaisse légèrement, mais se relève bientôt rapidement pour dépasser notablement la pression normale et demeurer ainsi élevée pendant un temps assez long. Ensuite la courbe descend et revient lentement à son niveau primitif. Chaque nouvelle injection reproduit les mêmes phénomènes.

En cherchant à séparer dans l'extrait alcoolique la ou les substances qui déterminent ces effets, nous avons constaté :

1° Que ces effets ne sont nullement atténués quand on soumet l'extrait des matières solubles dans l'alcool à une analyse prolongée, qui élimine les sels, en particulier les sels de potasse et d'ammoniaque, ainsi que l'urée;

2° Que si l'on traite ces extraits par l'acétate de plomb ou par le bichlorure de mercure, la ou les substances actives ne sont pas précipitées;

3° Enfin l'action sur la tension artérielle est plus intense quand l'animal a reçu au préalable une faible dose d'atropine.

En analysant et interprétant ces effets, on peut constater que l'extrait des matières de l'urine solubles dans l'alcool détermine une violente excitation du centre respiratoire avec inhibition momentanée du centre modérateur cardiaque. A ces effets se superpose et s'ajoute une excitation du centre

vaso-constricteur. C'est ainsi, du moins, que nous croyons pouvoir expliquer les phénomènes observés.

En résumé, il existe dans l'urine humaine normale, parmi les matières solubles dans l'alcool, une ou plusieurs substances de nature organique qui, administrées aux chiens par voie veineuse, déterminent une élévation manifeste de la pression sanguine.

Cette ou ces substances, dont il reste à déterminer la nature, ne dialysent pas et ne sont précipitées de leur solution ni par l'acétate de plomb ni par le chlorure mercurique.

PHYSIOLOGIE. — *L'oxyde de carbone intervient-il dans l'intoxication par la fumée du tabac?* Note de M. C. **Fleig**, présentée par M. d'Arsonval.

La présence de l'oxyde de carbone dans la fumée du tabac est aujourd'hui indiscutablement démontrée par de nombreux travaux. Mais au point de vue quantitatif les résultats des divers auteurs sont des plus discordants. Les uns ont trouvé dans la fumée de tabac des quantités d'oxyde de carbone très élevées, d'autres au contraire ne donnent que des valeurs minimes : c'est ainsi, *pour ne citer que quelques exemples,* que la combustion de 1^{g} de tabac fournirait, dans diverses conditions, 81^{cm^3} d'après Gréhant, 80^{cm^3} d'après Le Bon, 4^{cm^3} à 28^{cm^3} d'après Habermann, 41^{cm^3} d'après Pontag, 17^{cm^3} à plus de 100^{cm^3} d'après Marcelet; Thoms, au contraire, donne le chiffre minime de $0^{cm^3},02$ et Toth, dans un travail tout récent, $0^{cm^3},11$ à $0^{cm^3},31$. Le lieu n'est point ici d'aller plus en détail dans la bibliographie de la question et de nous étendre sur les causes de divergence de ces chiffres. Disons seulement que celles-ci sont dues à la fois à la diversité des techniques de dosage utilisées, au tabac lui-même (combustibilité, perméabilité à l'air, etc.), au mode de combustion employé et à d'autres facteurs accessoires encore. L'examen critique nous a montré en tout cas que ces résultats de Thoms et de Toth, s'expliquant par une technique défectueuse, sont inacceptables. Nous préciserons ces divers points dans un Mémoire détaillé; nous voulons seulement ici présenter un résumé de nos recherches relatives à la *part qu'on doit attribuer à l'oxyde de carbone dans les manifestations toxiques produites par la fumée de tabac dans les conditions habituelles du fumeur.* Il y a lieu de considérer trois cas, celui du fumeur qui *n'avale pas* la fumée, celui du fumeur qui l'*avale* et celui de l'individu séjournant dans une atmosphère enfumée.

Pour le *fumeur qui n'avale pas la fumée* et qui se trouve à l'air libre ou

dans une enceinte où la ventilation est efficace, il ne peut être question d'une action toxique de l'oxyde de carbone : celui-ci ne peut être absorbé par la muqueuse buccale qu'à l'état de traces absolument infimes et les quantités infinitésimales qui peuvent se trouver dans l'atmosphère constamment renouvelée sont insuffisantes à exercer le moindre effet nocif.

Pour étudier le *cas de l'individu qui avale la fumée*, nous avons fait une série d'expériences nous permettant de conclure que, dans les conditions normales du fumeur, la toxicité n'est pas due à l'oxyde de carbone.

Si l'on fume du tabac dont on a fait passer la fumée à travers un système d'absorbants composé successivement d'ouate sèche, de ponce et de coton de verre sulfuriques, alcooliques, sodiques et de baryte, de façon à la priver de tous ses constituants autres que l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et quelques traces d'hydrocarbures, fumée que nous appellerons par abréviation *fumée d'oxyde*, celle-ci devient absolument incapable de produire chez l'homme la moindre manifestation toxique ou le moindre malaise, même à des doses extrêmement élevées et même si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs heures. Des individus très sensibles, non accoutumés à « avaler » la fumée et qui ont déjà du vertige et des sueurs froides à la suite de la simple inhalation de quelques bouffées de fumée ordinaire, peuvent ainsi avaler la fumée d'oxyde de plusieurs pipes ou cigares consécutifs sans éprouver aucune gêne. La même expérience répétée plusieurs fois par jour ne produit, même au bout de plusieurs semaines, aucun trouble apparent. Il en est *de même chez l'animal*. De plus, si, chez le lapin, qui est rapidement tué par l'inhalation intra-trachéale de la fumée totale d'une cigarette à une cigarette un quart de tabac ordinaire (caporal ordinaire), on administre dans des conditions identiques de la fumée d'oxyde, on n'arrive pas à tuer l'animal, qui devient seulement dyspnéique, même après lui avoir fait inhaler la fumée de 40 cigarettes (en 2 heures 45 minutes). Il est d'autre part impossible d'obtenir avec la fumée d'oxyde, chez le chien et le lapin, les modifications cardiaques et vaso-motrices que provoque avec une intensité si remarquable l'inhalation de quelques bouffées de fumée totale. La mort des animaux ne se produit pas non plus par l'injection sous-cutanée de fumée d'oxyde, contrairement à ce qui a lieu à la suite de l'injection de fumée totale.

Chez l'individu qui avale la fumée, on peut donc conclure que les quantités d'oxyde de carbone susceptibles d'être absorbées n'ont pas d'effet toxique appréciable. Cette absorption peut être d'ailleurs diminuée par certains des composants de la fumée (goudrons ou résines), ainsi que le fait a été signalé pour la nicotine et l'ammoniaque. Remarquons de plus que le fumeur n'avale jamais la fumée du cigare ni de la pipe, dont la teneur en oxyde de carbone est plus élevée que celle de la cigarette.

A propos du cas de l'*individu placé dans une atmosphère enfumée*, nous avons d'abord comparé successivement sur l'animal : 1° l'action de l'atmosphère pure de fumée totale et de l'atmosphère pure de fumée d'oxyde;

2° l'action de mélanges à des titres divers d'air et de fumée totale d'une part, d'air et de fumée d'oxyde d'autre part. Or les cobayes placés dans l'atmosphère pure de fumée totale meurent de deux à quatre fois plus vite que ceux qui sont soumis à l'atmosphère pure de fumée d'oxyde; l'atmosphère de fumée totale d'une plante banale, telle que la luzerne, contenant aussi de fortes proportions d'oxyde de carbone, les tue dans un temps voisin de celui qui est nécessité par la fumée d'oxyde (un peu moindre en général). Quant aux mélanges d'air et de fumée totale et d'air et de fumée d'oxyde, ils se montrent toujours beaucoup moins toxiques dans le cas de cette dernière que dans celui de la fumée totale, et, lorsque la dilution est suffisante, les mélanges d'air et de fumée totale tuent les animaux au bout de 15 minutes, tandis que les mélanges d'air et de fumée d'oxyde les laissent indemnes même au bout de 1 heure. En tout cas, *des atmosphères contenant des proportions de fumée d'oxyde infiniment supérieures à celles qui peuvent exister normalement dans les locaux même les plus enfumés ne produisent pas les moindres troubles, soit chez l'animal, soit chez l'homme, même après des séjours très prolongés et répétés chroniquement.* Des atmosphères contenant des proportions identiques de fumée totale provoquent au contraire souvent diverses manifestations, d'ailleurs d'ordre toxique ou non (cuisson des yeux, irritation des muqueuses aériennes, etc.).

Ces diverses expériences nous paraissent suffisamment démonstratives pour permettre de conclure que, dans le cas de l'individu séjournant chroniquement dans une atmosphère enfumée, l'intoxication n'est pas due à l'oxyde de carbone. Le calcul et l'expérience montrent d'ailleurs nettement que la quantité de tabac qu'il faudrait fumer dans une enceinte close, privée absolument de toute ventilation (ce qui ne se rencontre jamais en pratique), pour réaliser dans son atmosphère la teneur en oxyde de carbone à laquelle commencent à se manifester les *premiers symptômes* de l'intoxication ($0^{cm^3},02$ à $0^{cm^3},05$ pour 100) est infiniment au delà des limites même exceptionnellement atteintes : *en admettant qu'un gramme de tabac dégage* 100^{cm^3} *de* CO, il faudrait, pour obtenir, dans une pièce de 100^{m^3}, une atmosphère à $0^{cm^3},03$ de CO pour 100, fumer au moins 300 cigarettes ! Or, l'air serait irrespirable bien avant que ce chiffre fût atteint.

La toxicité de l'oxyde de carbone de la fumée de tabac n'entre donc point en jeu dans les diverses conditions où se produit normalement l'intoxication tabagique chez l'homme. L'élimination des faibles traces qui peuvent être absorbées est d'ailleurs très rapide à l'air libre. L'oxyde de carbone ne peut intervenir de façon efficace, et pour une part seulement, que dans l'intoxi-

cation tabagique expérimentale réalisée par l'inhalation de doses massives de fumée.

Nous nous réservons de développer dans notre Mémoire les diverses données que nous venons d'exposer et d'y joindre les résultats de dosages d'oxyde de carbone dans les fumées de tabac et dans certaines atmosphères enfumées.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la levure de bière sur les acides amidés.* Note de M. J. EFFRONT, présentée par M. L. Maquenne.

Ehrlich (¹) a démontré que la levure de bière a la propriété de dédoubler les amino-acides racémiques, et de former de l'alcool amylique aux dépens de la leucine.

Le phénomène observé par Ehrlich rentre dans la catégorie des réactions intercellulaires. On ne trouve point d'ammoniaque dans le liquide fermenté. La diastase qui intervient dans la décomposition des amides n'a pas encore été isolée et elle ne se retrouve point dans le suc de levure.

Les recherches faites en vue d'étudier la substance active intervenant dans l'assimilation des acides amidés nous ont révélé la présence dans la levure d'une diastase particulière, l'*amidase,* qui décompose intégralement ces corps en ammoniaque et acides volatils.

Voici les détails de l'expérience concernant l'action de la substance active de la levure :

On mélange 2^g d'asparagine avec 10^g de levure dilués dans un peu d'eau; on ajoute 6^{cm^3} de soude normale, on amène le poids à 100^g avec de l'eau, et l'on porte à l'étuve à 40° C. De temps en temps on prélève un échantillon qu'on filtre pour séparer la levure, et dans le liquide filtré on dose l'azote ammoniacal par distillation avec la magnésie.

A titre de contrôle on fait des essais avec levure sans asparagine et avec une solution d'asparagine sans levure.

A. — 2^g d'asparagine + 10^g levure + 6^{cm^3} soude normale, amenés à 100^g avec de l'eau.

	Azote total dans le liquide filtré.	Azote ammoniacal dans le liquide filtré.
Au début	580^{mg}	8^{mg}
Après 24 heures	»	56

(¹) *Ber. d. d. chem. Ges.,* 1907, p. 2538.

	Azote total dans le liquide filtré.	Azote ammoniacal dans le liquide filtré.
	mg	mg
Après 48 heures.........	»	230
» 60 »	»	400
» 72 »	»	565

B. — 2g d'asparagine + 6cm³ soude normale + eau q. s. pro 100g.

Début..................	417	7
Après 72 heures.........	415	16

C. — 10g levure + 6cm³ soude normale + eau q. s. pro 100g.

Début..................	20	2
Après 72 heures.........	70	4

Dans l'essai A, l'action de la levure se manifeste très nettement; après 48 heures, environ 50 pour 100 de l'azote de l'asparagine sont changés en ammoniaque. Après 72 heures la totalité de l'azote de l'asparagine et la majeure partie de celui de la levure ont subi la même transformation.

Après 60 heures, on constate dans le liquide filtré la présence de l'enzyme ou amidase. En effet, si à 100cm³ de ce liquide on ajoute 1g d'asparagine et qu'on dose au bout de 6 heures l'azote ammoniacal, on constate, d'après la quantité d'ammoniaque formée, que l'asparagine est entièrement transformée. Dans un essai témoin fait avec le même liquide porté préalablement à 90° C. pendant un quart d'heure, on retrouve l'asparagine intacte.

L'origine diastasique de l'action de la levure se trouve confirmée par la proportionnalité entre le temps de l'action et la quantité de produit transformée.

La substance active de la levure autophagiée agit sur l'acide aspartique comme sur l'asparagine. Elle agit également sur la leucine et sur l'acide glutamique.

Dans toutes ces réactions, l'azote est transformé en azote ammoniacal avec formation d'acides gras volatils, sans production d'alcool.

La température optima de l'amidase est de 40° à 45° C. Les alcalis favorisent son action, tandis qu'un milieu neutre ou acide est nettement défavorable.

10g d'asparagine, soumis à l'action de la levure, fournissent 5g,5 d'acides volatils à point d'ébullition 110°-145° C.; le produit principal est de l'acide propionique qui a été caractérisé.

Les essais avec des levures de différentes provenances ont démontré que seule, dans les levures de fermentation haute et les aéro-levures, la présence de l'amidase est constante. Dans les levures de fermentation basse, la présence de cet enzyme nous paraît incertaine.

La présence de l'amidase a aussi pu être constatée chez l'*Amylobacter butylicus*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques peroxydiastases artificielles; du rôle capital du fer dans leur action.* Note de M. J. **Wolff**, présentée par M. L. Maquenne.

J'ai signalé antérieurement (*Comptes rendus* du 20 janvier 1908) la ressemblance frappante qui existe entre le mode d'action de certains sels de fer et celui des peroxydiastases ([1]). J'ai réussi depuis à obtenir, avec certaines combinaisons colloïdales du fer des effets tellement comparables à ceux des peroxydiastases qu'on peut les considérer comme identiques.

Comme je l'ai montré précédemment, des doses infinitésimales de sulfate ferreux permettent d'obtenir avec la teinture de gaïac les réactions caractéristiques des peroxydiastases. Mais j'ai vu aussi qu'on ne peut pas obtenir avec le sulfate ferreux les autres réactions de ces diastases (formation de quinhydrone avec l'hydroquinone, de tétragaïacoquinone avec le gaïacol, de purpurogalline avec le pyrogallol) ([2]). D'autre part, j'ai constaté qu'avec un ferrocyanure alcalin, employé à des doses notablement plus fortes, on obtient les réactions qui viennent d'être mentionnées, mais non le bleuissement du gaïac.

On peut faire un pas de plus, qui consiste à employer le ferrocyanure de fer colloïdal, obtenu en combinant les deux sels à l'état extrêmement dilué : on arrive alors à reproduire, avec des doses infimes, *toutes* les réactions des peroxydiastases, sans exception.

Le maximum d'activité a lieu avec une combinaison qui ne renferme aucun excès des deux composants ; dans ces conditions, le ferrocyanure ferreux, à la dose de $\frac{10}{1000000}$ (calculés en fer, c'est-à-dire 10^{mg} de fer par litre), fait apparaître, en présence de traces d'eau oxygénée, en 1 à 2 minutes, des cristaux de quinhydrone, dans une solution saturée d'hydroquinone; le résultat est encore sensible et se manifeste en 10 minutes avec une dose cinq fois moindre.

Si l'on ajoute la moindre trace de sulfate ferreux ou ferrique, on ralentit considérablement la réaction et il suffit de doses très faibles pour empêcher complètement la

---

([1]) M. Gabriel Bertrand a proposé ce nom, au lieu de celui de *peroxydase,* pour éviter une confusion avec les oxydases.

([2]) On peut obtenir, il est vrai, mais difficilement, de petites quantités de purpurogalline à l'aide de sulfate de fer et de H^2O^2.

formation de quinhydrone. L'addition de ferrocyanure de potassium au colloïde est sans effet appréciable. On obtient des résultats analogues avec le ferrocyanure ferrique, qu'il soit obtenu en faisant agir le sulfate ferrique sur le ferrocyanure de potassium ou qu'il se forme au cours de la réaction sous l'influence de l'eau oxygénée; mais dans le second cas, la réaction est plus énergique.

L'action du sulfate ferreux est d'autant plus intéressante à noter qu'elle se retrouve aussi pour les peroxydiastases naturelles, en particulier pour la peroxydiastase de l'extrait de malt. Avec l'extrait de malt, les conditions de réaction les plus favorables à la formation de quinhydrone sont, comme lorsqu'il s'agit du fonctionnement de la diastase saccharifiante et de la diastase liquéfiante contenues dans cet extrait, la neutralité vis-à-vis du méthylorange (¹), et toute influence capable d'assurer cette neutralité se trouve favorisante. C'est ce qui explique pourquoi l'addition de sulfate ferreux ou ferrique active la formation de quinhydrone, tant que le sel ajouté peut réagir avec les sels de l'extrait de malt et, en particulier, avec les phosphates. Dès que le sulfate se trouve en excès, son influence gênante se fait sentir.

La peroxydiastase artificielle dont je viens de parler se rapproche encore des peroxydiastases naturelles par les caractères suivants : elle est filtrable sans perte sur papier; elle devient inactive après filtration sur collodion et perd une partie de son activité après une minute d'ébullition; des traces d'acides minéraux gênent considérablement son action.

Un autre point de rapprochement avec les peroxydiastases, c'est que le ferrocyanure de fer colloïdal est sensible à l'action d'un excès de peroxyde d'hydrogène, qui produit un effet toxique analogue à celui qui a été signalé par Bach et Chodat (²) dans le cas des peroxydiastases agissant sur le pyrogallol. L'action sur le pyrogallol permet d'ailleurs, comme le montrent les expériences ci-dessous, de suivre quantitativement la marche de la transformation en pesant la purpurogalline formée.

Dans deux expériences conduites parallèlement, on a soumis une solution de 1^g de pyrogallol dans 40^{cm^3} d'eau distillée à l'action d'une dose de ferrocyanure de fer colloïdal contenant $0^{mg},04628$ de fer, en présence d'une quantité d'eau oxygénée (de Merk), correspondant à 28^{mg} d'oxygène actif.

Dans l'expérience n° 1, on a ajouté l'eau oxygénée d'un seul coup. Dans l'expérience n° 2, on a ajouté la moitié de l'eau oxygénée au début de l'expérience et le reste au

(¹) A. Fernbach, *Comptes rendus,* t. CXLII, p. 285.
(²) *Berichte der d. ch. G.,* t. IV, 1904, p. 3795.

bout de 2 heures. Les quantités de purpurogalline obtenues dans les 24 heures ont été, pour le n° 1, de 65^{mg} et, pour le n° 2, de 123^{mg}. Ces quantités représentent pour la première expérience 1400 fois et pour la deuxième 2657 fois le poids de fer mis en œuvre.

Il faut noter que la réaction était loin d'être terminée au bout de 24 heures.

Les ferricyanures ferreux et ferrique présentent, quoique à un degré moindre, des propriétés analogues à celles des ferrocyanures.

D'autre part, j'ai vu que d'autres composés cyanogénés sont capables, par leur union avec le fer, de produire des effets analogues.

Je tiens à remercier ici M. Martini, pour le concours gracieux qu'il m'a prêté au cours de ces recherches.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la formation de l'aldéhyde éthylique dans la fermentation alcoolique.* Note de MM. **E. Kayser** et **A. Demolon**, présentée par M. L. Maquenne.

La conclusion relative à l'origine de l'aldéhyde éthylique dans la fermentation alcoolique, à laquelle arrive M. Trillat dans une Note récente ([1]), a déjà été formulée par nous dans une étude générale sur la formation des produits volatils dans la fermentation alcoolique ([2]).

Nous croyons devoir rappeler, sans citer les chiffres produits ailleurs, les points précisés par nous :

1° Le séjour des vins sur lies en large contact avec l'air favorise la production d'aldéhyde, croissant avec le temps et toujours très supérieure aux maxima indiqués par M. Roques pour les eaux-de-vie.

2° Le phénomène de l'aldéhydification est intimement lié à la présence de la levure aérobie vivant au voisinage de la surface. L'addition d'antiseptiques capables de tuer la levure (fluorure de sodium, bichlorure de mercure) a eu pour résultat d'amener un dépôt rapide des globules de levure en suspension et en même temps de réduire considérablement la proportion d'aldéhydes.

La présence d'une masse de levure ajoutée aseptiquement, puis tuée par la chaleur, n'a eu aucune action sur la production des aldéhydes. Enfin la

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXLVI, 1908, p. 645.

([2]) *Annales de la Science agronomique française et étrangère*, t. II, 3e fascicule, 1906, et *Comptes rendus*, t. CXLV, 16 juillet 1907.

grandeur des différences observées nous a autorisés à déclarer que la levure vivante est l'agent essentiel du phénomène, l'oxydation de l'alcool par voie chimique ayant quantitativement, même au large contact avec l'air, une importance beaucoup moindre.

Il est même probable que, si nous avions employé dans nos expériences des levures à caractère aérobie plus prononcé, comme la mycolevure de Duclaux ou certains *Saccharomyces anomalus*, les quantités d'aldéhydes trouvées eussent été encore supérieures.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la préparation et sur quelques propriétés de l'oxyhémocyanine d'escargot cristallisée.* Note [1] de M. **Ch. Déré**, présentée par M. A. Dastre.

J'ai constaté que si l'on soumet, à basse température, du sang d'escargot à une dialyse suffisamment prolongée pour éliminer la presque totalité des électrolytes, l'oxyhémocyanine se précipite entièrement à l'état cristallisé. J'ai observé de plus que, si l'on place dans un champ électrique (courant continu) du sang d'escargot longuement dialysé, mais encore limpide, on détermine le dépôt de cristaux d'oxyhémocyanine dans la région anodique.

Voici, d'une façon détaillée, les conditions expérimentales :

1° *Cristallisation par dialyse.* — Du sang d'escargots (*Helix pomatia*) en hibernation fut dialysé dans un sac de collodion, en présence d'eau distillée qu'on renouvelait matin et soir.

Le récipient était constamment entouré de neige et placé dans la glacière. A la fin du septième jour de dialyse, le sang était encore parfaitement limpide. Dans le cours du huitième jour, il devint très trouble et abandonna bientôt un abondant précipité; en même temps, la coloration azurée de la liqueur pâlit. Le seizième jour on arrêta la dialyse : il y avait au fond du sac un précipité dont le volume pouvait correspondre au $\frac{1}{6}$ environ du volume du sang traité; ce dépôt présentait, dans ses $\frac{2}{3}$ inférieurs où il était fortement tassé, une coloration d'un bleu sombre.

La liqueur superposée était sensiblement incolore et resta telle après agitation à l'air.

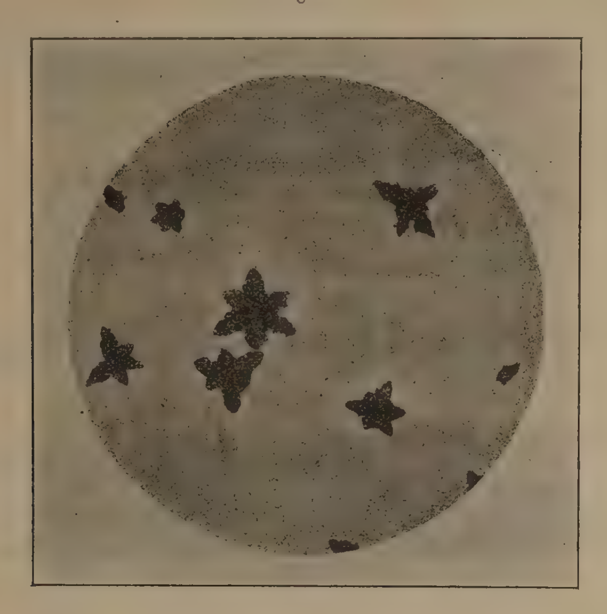
En examinant le dépôt au microscope (gr. 110 et 390), on s'aperçut qu'il était constitué de cristaux sans mélange de substance amorphe. Ces cristaux sont assez solubles dans les eaux mères à la température ordinaire tant que la dialyse n'a pas été poussée

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1908.

assez loin. En introduisant les cristaux dans de l'alcool fort, additionné d'une trace d'acide acétique, on peut les conserver sans altération de forme.

2° *Cristallisation sous l'action du courant électrique.* — Du sang, dialysé 7 jours et ne présentant pas encore de trouble appréciable, fut introduit dans un tube de verre en U. Au moyen d'électrodes de platine, on fit traverser la liqueur par un courant continu de 120^{volts} (aux bornes) et de $\frac{1}{10}$ de milliampère. On vit apparaître aussitôt, autour du pôle +, des nuages floconneux et blanchâtres, qui descendaient peu à peu,


Fig. 1.



en se redissolvant partiellement d'abord, puis s'accumulèrent bientôt en couches stratifiées occupant, au bout de 2 heures et demie, les $\frac{2}{3}$ inférieurs environ de la branche positive.

A ce moment, les $\frac{2}{3}$ supérieurs de la colonne liquide de la branche négative étaient décolorés. Cette portion de la liqueur ne redevint pas bleue par agitation à l'air : l'oxyhémocyanine s'était transportée à l'anode, elle s'était comportée comme un colloïde électronégatif.

Les couches supérieures étaient très faiblement acides au pôle + et alcalines au pôle —.

Après quelques heures d'interruption du courant (température de la chambre : 16°), de nombreux cristaux s'étaient déposés sur les parois de la branche positive; quelques-uns d'entre eux, d'aspect dendritique, étaient nettement visibles à l'œil nu.

J'ai reconnu que la cristallisation commençait déjà pendant le passage du courant.

Si l'on agite le contenu des deux branches mélangé, les cristaux se dissolvent rapidement et complètement, et la liqueur reprend sa couleur bleue primitive.

Les cristaux obtenus par dialyse se présentent sous forme d'étoiles à six pointes

ordinairement régulières. Ces cristaux n'offrent pas de double réfraction appréciable quand on les examine à la lumière polarisée, même avec interposition d'une lame de gypse. Il s'agit, sans doute, de *cristaux squelettes* provenant d'octaèdres dont l'accroissement s'est fait principalement suivant la direction des trois axes rectangulaires. (J'ai vu des octaèdres dans l'oxyhémocyanine cristallisée lors du transport électrique.)

La figure ci-contre reproduit la photographie de quelques-uns de ces cristaux colorés par la fuchsine.

Un demi-gramme à peu près de cristaux secs laissa à la calcination un petit résidu noir, soluble dans quelques gouttes d'acide nitrique, en donnant une liqueur bleue. Cette liqueur fut évaporée dans le vide au-dessus de fragments de potasse; il resta des cristaux bleus dont la solution se colora fortement en rouge brun par addition de ferrocyanure de potassium.

L'hémocyanine renferme donc du cuivre et ne paraît pas, d'après quelques autres essais que j'ai faits, renfermer d'autre élément fixe.

L'hémocyanine pure donne nettement les réactions xanthoprotéique, de Millon, d'Adamkiewicz, de Piotrowsky et de Molisch.

Les cristaux sont solubles dans l'eau additionnée d'une trace d'acide acétique. Une telle solution, renfermant $7^{g},59$ d'oxyhémocyanine par litre, absorbe, quand on l'interpose sous l'épaisseur de 3^{mm}, les radiations ultraviolettes comprises entre $\lambda 292,6$ et $\lambda 262,8$. En augmentant l'épaisseur, il apparaît une nouvelle bande qui, pour une couche de 10^{mm}, s'étend de $\lambda 364,0$ à $\lambda 328,2$. Cette dernière bande semble caractéristique de l'oxyhémocyanine; elle est probablement signalétique du groupement prosthétique cuprifère. Quant à la bande la plus réfrangible, elle coïncide avec celle que montrent toutes les substances albuminoïdes.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Bile et pigments biliaires.* Note (1) de M. M. **Piettre**, présentée par M. Dastre.

Si l'étude des bandes d'absorption ne suffit pas toujours à identifier d'une façon certaine une seule substance ou un mélange complexe, elle permet d'apporter de précieuses indications dans les recherches biologiques.

Nous avons appliqué à l'étude de la bile et des pigments biliaires la méthode mise en œuvre dans les recherches faites en collaboration avec M. Vila sur le pigment sanguin et ses dérivés : cuve prismatique, tubes longs de M. Étard, éclairage de l'arc et mieux de la lampe Nernst.

---

(1) Présentée dans la séance du 30 mars 1908.

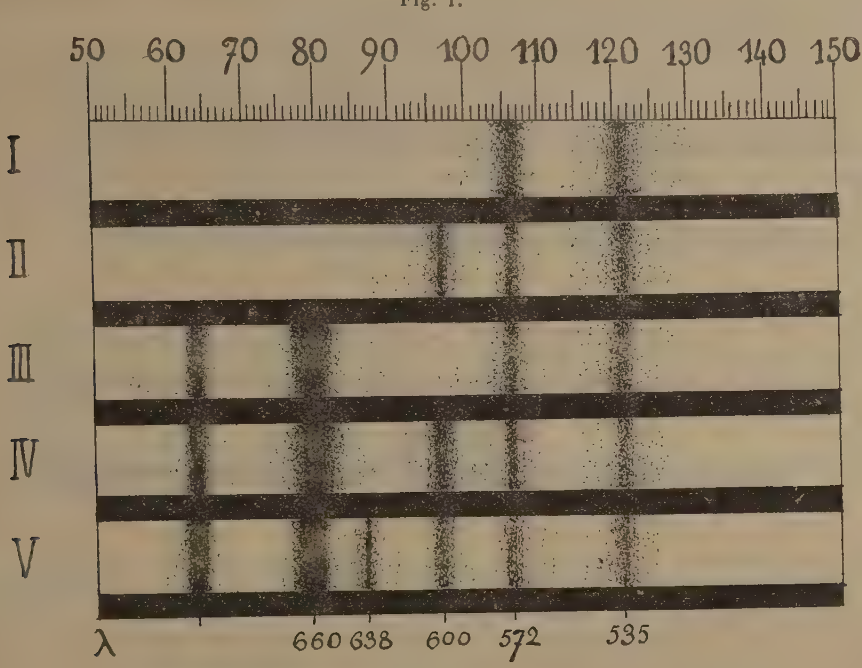
La bile des différentes espèces animales a été soumise à l'examen optique. Nous avons profité des précieuses observations recueillies par M. Étard. Nous devons également à la grande obligeance de M. P. Lambert la reproduction de remarquables clichés.

I. La bile est obtenue par ponction de la vésicule biliaire, après lavages de la paroi d'enveloppe, pour écarter rigoureusement toute souillure due à la matière colorante du sang.

On constate que les spectres varient notablement suivant les espèces.

La raie D du sodium ayant été mise en coïncidence avec la graduation 100 du micromètre, on obtient les schémas ci-dessous :

Fig. 1.



Biles : de mammifères (II homme, I porc, V chien); d'oiseaux (IV poulet, *gallus domesticus*); de poissons (III colin, *merlucius vulgaris*).

L'addition à la bile de quelques gouttes d'une solution de NaF à 2 pour 100 rend les observations, dans l'extrême rouge, plus aisées et plus complètes; il se produit un léger précipité qui entraîne les mucosités tenues en suspension.

En dépit de ces variations qui font penser à une grande différence des diverses biles au point de vue spectroscopique, il existe un lien commun à toutes, la présence des deux bandes du vert $\lambda = 572$ et $\lambda = 535$. On les retrouve dans tous les spectres, mais avec une intensité inégale. Il convient de remarquer la grande analogie avec les bandes α

et β de l'oxyhémoglobine ; même intensité relative, position presque identique dans le spectre, comme le montrent les chiffres suivants :

Oxyhémoglobine.... $\begin{cases} (\alpha) & \lambda = 575, \\ (\beta) & \lambda = 535. \end{cases}$ Bile.... $\begin{cases} \lambda = 572, \\ \lambda = 535. \end{cases}$

II. L'expérience montre qu'il n'y a pas nécessité absolue d'attribuer ces propriétés optiques aux seuls pigments décrits.

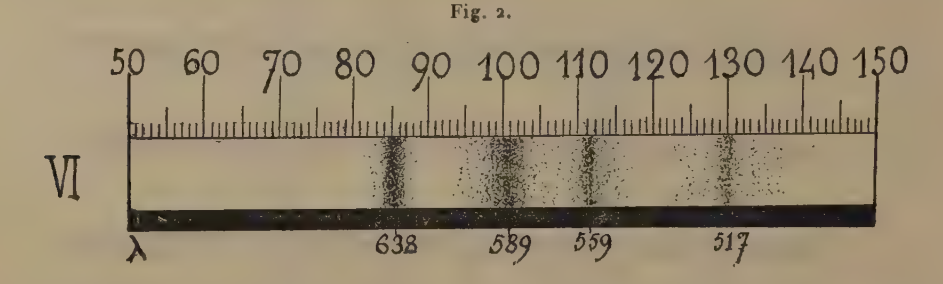
L'examen spectroscopique de ces pigments prouve, en effet, comme cela a été déjà indiqué, que les mieux étudiés, au point de vue chimique (bilirubine, biliverdine), sont inactifs vis-à-vis des rayons lumineux.

La bilirubine cristallisée ne possède aucun spectre spécifique ; cette particularité constitue le meilleur caractère de la pureté chimique.

La biliverdine préparée par chauffage au bain-marie d'une solution alcaline de bilirubine dans l'alcool méthylique n'acquiert de bande d'absorption qu'après un certain temps. Aussitôt isolée et examinée, en liqueur neutre ou alcaline, on ne constate aucune absorption. Mais, par exposition à l'air, apparaît une forte bande $\lambda = 638$.

Dans l'attaque acide des calculs biliaires, on obtient la même matière verte par épuisement à l'alcool méthylique. En outre, le traitement par le chloroforme entraîne

Fig. 2.



tout d'abord une substance colorée qui, à l'état solide, possède des reflets mordorés et dont la solution orangé foncé est caractérisée par un spectre (VI) très net et très pur.

C'est donc surtout à la superposition des spectres de ces deux derniers pigments qu'est dû le spectre de la bile.

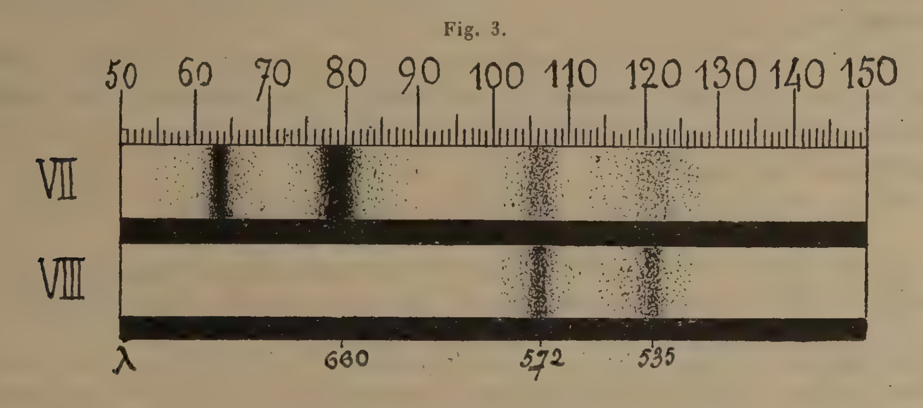
III. Les variations des spectres des différentes biles s'expliquent par la proportion de ces pigments suivant les cas.

En outre, il existe une relation assez étroite entre la coloration de ce liquide biologique et ses propriétés spectroscopiques, relation qui semble en harmonie avec la conception physique des couleurs complémentaires ; une bile verte possède généralement ses bandes d'absorption localisées dans

la région rouge du spectre, tandis que, inversement, une bile orangée présente ses bandes dans le vert. L'oxyhémoglobine et la chlorophylle donnent lieu à la même remarque.

Le fait est très net pour la bile d'une même espèce; chez les bovidés, la coloration de ce liquide peut aller du vert foncé au blond très clair, et cela indépendamment du régime alimentaire. Aussi les spectres sont-ils nettement différents (VII et VIII), au point de vue de la situation des bandes d'absorption et surtout de leur intensité.

Fig. 3.



Même observation pour les biles des différentes espèces.

La bile de porc, le plus souvent orangé très clair, ne possède, dans ce cas, que les deux bandes du vert.

La bile de poulet (*gallus domesticus*, IV), vert foncé, celle de colin (*merlucius vulgaris*), vert émeraude, absorbent fortement le rouge, extrêmement peu le vert.

Conclusion. — Les variations qu'on observe dans le spectre de la bile des animaux d'espèces différentes ou de même espèce s'expliquent par la présence des divers pigments biliaires. La caractéristique optique de chaque bile dépend également de la proportion relative de ces pigments.

MÉDECINE. — *Origine canine du Kala-Azar.* Note de MM. **Charles Nicolle** et **Charles Comte**, présentée par M. Laveran.

Dans une Note antérieure ([1]), l'un de nous, après avoir montré la sensibilité du chien au Kala-Azar (virus tunisien), et rapproché cette donnée de

([1]) *Comptes rendus*, 2 mars 1908.

la constatation rétrospective faite par lui de cas de maladie indéterminée chez des chiens de l'entourage de certains enfants atteints, concluait que le Kala-Azar était peut-être une maladie du chien transmissible à l'homme.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné systématiquement, depuis le début de mars 1908, les cadavres des chiens asphyxiés à la fourrière de Tunis.

Nous devons nos remercîments à M. J. Valensi, directeur des Services administratifs de la ville de Tunis, qui a bien voulu faciliter nos recherches.

Nos examens ont porté actuellement sur 40 animaux. L'un d'eux était atteint de Kala-Azar spontané, caractérisé par la présence de corps de Leishman dans les organes habituellement envahis par ces parasites : rate, moelle des os, foie.

Voici, en quelques lignes, le résumé de nos constatations :

Caniche noire, très amaigrie, présentant un écoulement purulent de l'oreille, asphyxiée à la fourrière le 18 mars au soir, apportée à l'Institut Pasteur de Tunis le 19 au matin, examinée vers midi.

La rate est très allongée, à peine un peu hypertrophiée; elle est pâle, sa consistance paraît normale. Le foie est gros, congestionné; aucune autre lésion, sauf une hypertrophie notable des ganglions cervicaux, en rapport sans doute avec l'otite.

L'examen microscopique montre la présence de corps de Leishman caractéristiques, assez nombreux dans la rate et la moelle osseuse, exceptionnels dans le foie. Nous n'avons rencontré aucun de ces parasites sur les frottis de sang périphérique, de liquide céphalo-rachidien et des organes suivants : rein, poumon, glandes salivaires, bulbe. Ces corps sont presque toujours isolés; nous n'en avons vu d'intra-cellulaires que dans la moelle osseuse, où un bon nombre d'entre eux paraissent avoir subi une altération, peut-être consécutive à la mort.

Cette observation nous paraît des plus importantes. Elle prouve l'origine canine du Kala-Azar.

Nous continuons nos recherches afin d'établir la fréquence de l'infection spontanée chez le chien à Tunis. Des expériences seront également entreprises pour reconnaître comment se fait la transmission de la maladie du chien à l'homme. L'hypothèse la plus probable est qu'il s'agit de parasites cutanés (puces sans doute). Il sera également nécessaire d'établir la symptomatologie de la maladie chez le chien. Ce que nous en savons semble indiquer que le diagnostic en sera délicat, puisque l'animal ne paraît pas ou à peine malade et que la présence des parasites est difficile à déceler dans le sang périphérique. Or, des mesures prophylactiques sévères s'im-

posent contre une maladie dont la gravité pourrait devenir extrême, si sa fréquence devait égaler à Tunis celle qu'on observe dans certaines régions des Indes.

ZOOLOGIE APPLIQUÉE. — *Rôle de la torsion positive dans les hélices aériennes et les aéroplanes.* Note de M. **P. Amans**, présentée par M. Alfred Giard.

Une palette d'hélice étant montée sur son moyeu, coupons-la par une série de cylindres circulaires concentriques ayant même axe que le moyeu. J'appelle *déclinaison* l'angle que fait la corde de section avec le plan de l'équateur. Dans l'hélice géométrique, l'angle va en diminuant du centre à la périphérie, ou, en termes anatomiques, du proximum au distum ; la torsion est dite négative ; *dans une palette zooptère,* c'est l'inverse : *la torsion est positive.*

J'ai, autrefois, supposé que ce fait était intimement lié à l'élasticité de la palette. Le bord postéro-distal étant le plus flexible, il faut que la déclinaison distale au repos soit plus grande que l'angle théorique reconnu ou supposé le meilleur, la résistance de l'air faisant fléchir ce bord postéro-distal quand la palette est en mouvement. Les constructeurs d'hélices marines n'ignorent pas l'influence de l'élasticité, et, bien que l'hélice marine soit très peu flexible, on place la palette de manière à avoir une déclinaison distale plus grande que la théorique.

On peut très bien accepter une palette élastique à torsion positive et rester quand même partisan de l'hélice géométrique, si l'on admet que la déformation par la poussée aérienne a pour résultat final une torsion négative. Mais est-il bien sûr qu'il faille absolument une torsion négative? Pourquoi ai-je obtenu des rivières si puissantes avec des palettes où la déformation n'empêchait pas la torsion de rester positive? Bien mieux, des expériences récentes me prouvent que, si une palette zooptère est bien construite, la poussée aérienne tend à augmenter la déclinaison distale. Si l'aile était formée d'un bord antérieur rigide, suivi d'un voile membraneux, comme l'ont proposé certains auteurs, il y aurait sûrement diminution de la déclinaison distale; mais les courbures de l'aile véritable sont telles qu'*à une augmentation de résistance correspond une augmentation antagoniste d'envergure et de déclinaison distale.*

Une de mes palettes avait, en sortant du gabarit, une forme spéciale, dont j'ai bien noté les déclinaisons à différentes distances de l'axe de rotation, ainsi que la concavité et la courbure du bord antérieur. Une fois montée sur le moyeu, de manière que la déclinaison distale à 35^{cm} de l'axe fût de 16°, l'envergure était de 90^{cm}; après une rotation à 1000 tours, nous trouvons la concavité légèrement diminuée, et à cette même distance de l'axe une déclinaison de 29° : l'envergure est de $1^m,04$. Cette déformation est fixe, parce que la limite d'élasticité a été dépassée, mais elle nous fait saisir sur le vif la manière de se déformer. Cette déformation est du reste constante, c'est-à-dire qu'à 630 tours [1] par exemple, nous avons $1^m,10$ d'envergure, à 880 tours, $1^m,12$; mais, au repos, nous retrouvons toujours $1^m,04$.

Un tel résultat ne saurait surprendre un naturaliste : il sait que l'extension du bord antérieur s'accompagne toujours d'une circumduction, d'une rotation longitudinale, qui augmente la déclinaison distale. On peut constater ce fait sur une rémige digitale antérieure, en essayant de la redresser.

Quelle peut bien être l'utilité de ce principe appliqué aux hélices aériennes? Supposons un aéronat muni de zooptères, à une déclinaison convenable, eu égard à la vitesse de rotation et à celle de translation en air calme. La déclinaison relative est un peu différente : c'est une résultante de la vitesse de rotation et de celle d'avancement. Tout à coup, on a un vent debout; on fait pour le combattre une avance à l'allumage, de manière à faire tourner plus vite et augmenter la force propulsive. Si nous tournons plus vite, nous augmentons l'envergure et la déclinaison distale; mais c'est justement ce qu'il nous faut, puisque avec un vent debout il faut augmenter la déclinaison distale, si l'on veut que la déclinaison relative change peu. Nous avons donc dans la géométrie seule de la zooptère, indépendamment de tout mécanisme entre les mains d'un chauffeur, une régulation automatique de l'envergure et de la déclinaison; il serait impossible de l'obtenir avec les hélices habituellement employées.

Un mot sur les aéroplanes. Il n'y a aucun animal qui fasse exclusivement de l'aéroplane, sauf peut être les Exocœtes et Dactyloptères, dont la marche est plutôt une série de bonds. Les rameurs et les voiliers ont le pouvoir de déformer leur aile, et de changer à leur gré le rapport des déclinaisons dis-

---

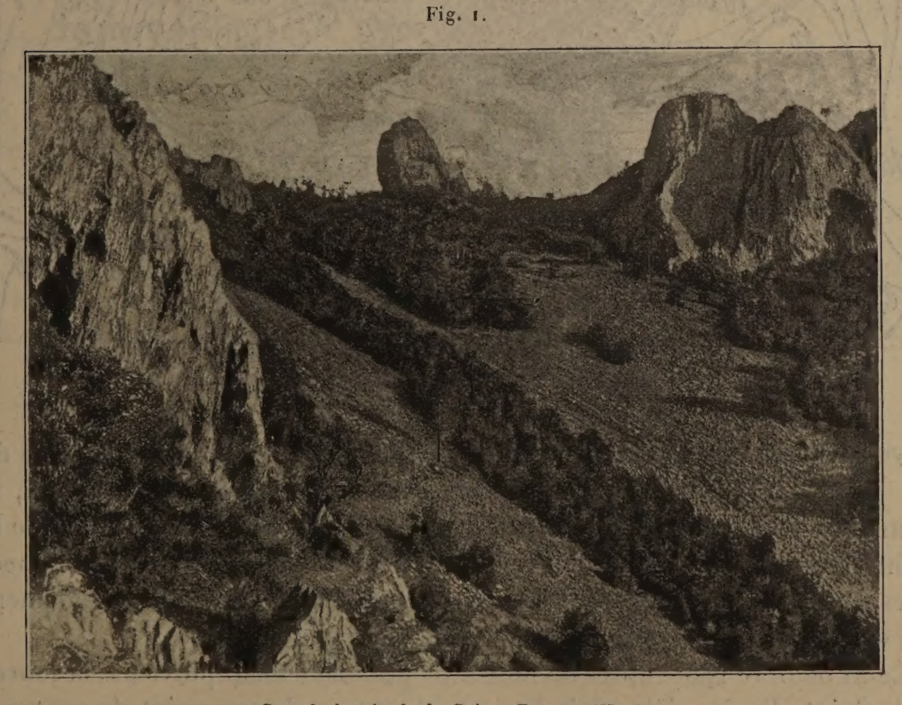
(1) La palette est photographiée au repos, à 630 tours et à 880, en trois poses successives sur la même plaque, disposée parallèlement à l'axe de rotation. Les épreuves montrent très nettement les variations d'envergure du bord antérieur et ses différentes inclinaisons sur l'axe.

tale et basilaire. L'étude des rémiges distales ([1]) et des élytres de Coléoptères nous montre que la torsion positive ne manque jamais. Si la torsion positive est un facteur constant et nécessaire du vol plané, on fera bien de l'appliquer aux aéroplanes; l'expérience du vol, la statistique des chutes montrera si ce perfectionnement est suffisant, si l'on peut se passer des changements volontaires de déclinaison distale.

HYDROLOGIE. — *Sur les variations de température de la source de la Sainte-Baume (Var).* Note de M. **E.-A. Martel**, présentée par M. Albert Gaudry.

L'ancien dogme de la constance de température des sources se révèle de

Fig. 1.



Grand claprie de la Sainte-Baume (Var).

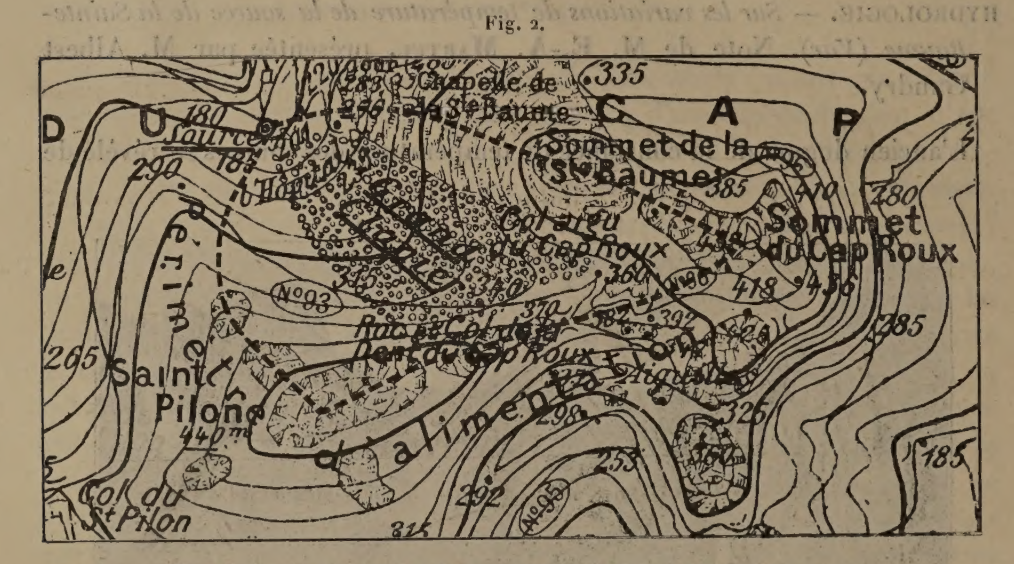
plus en plus faux. Après les nombreuses preuves et explications que j'ai

([1]) Ce Mémoire est sur le chantier; quant aux élytres, voir *Géométrie comparée des ailes dures* (*Congrès de l'Assoc. fr. avanc. sc.*, Ajaccio, 1901).

fournies de son inexactitude dans les terrains fissurés (calcaire et craie), je viens de la constater aussi à travers un épais dépôt détritique de roches cristallines fragmentées.

La principale source du massif de l'Estérel (Var), celle de la Sainte-Baume, jaillit à 185^{m} d'altitude, à l'extrémité inférieure d'un immense *clapier*, provenant de la démolition météorique des escarpements de la Sainte-Baume et du cap Roux qui, à l'Ouest, dominent la source de 200^{m} à

Fig. 2.



Plan du bassin alimentaire de la source de la Sainte-Baume (au $\frac{1}{10000}$).

250^{m} en moyenne. La vue et le carton ci-dessus (amplification extraite de ma carte de l'Estérel au $\frac{1}{20000}$) expliquent suffisamment la situation, la forme et l'aspect du bassin ou périmètre d'alimentation de la source de la Sainte-Baume. Ce bassin, approximativement triangulaire, n'a pas 7 hectares de superficie. Cependant la source ne tarit jamais. Elle subit seulement des variations proportionnelles aux chutes des pluies.

Le 31 octobre 1907, après un mois exceptionnellement pluvieux, la source de la Sainte-Baume débordait de partout, autour de son point de captage, et sa *température était de* 13° C.; tandis que celle des ruisseaux voisins (coulant à flots dans tous les ravins) arrivait à 14°,5 et celle de l'air à 18°. Or, antérieurement et à de nombreuses reprises en hiver et au printemps, *j'avais toujours trouvé la source à* 10°,5; il faut donc maintenant reconnaître

qu'elle ne demeure pas à une température constante; son alimentation, par le grand clapier d'où elle descend, est assez rapide et assez superficielle après les pluies pour que celles-ci communiquent leur chaleur estivale-automnale ou leur froidure hivernale à ses filets les plus profonds. Donc, tout comme les sources du calcaire, celle de la Sainte-Baume subit l'influence immédiate et directe des infiltrations extérieures; par conséquent elle deviendrait contaminable, si son petit bassin alimentaire était habité (ce qui d'ailleurs n'arrivera point). La taille des blocs d'éboulis à gros interstices, qui constituent le clapier, est la cause très simple du fait ainsi reconnu. Car on sait depuis longtemps que les granites, fissurés en profondeur, donnent des eaux plus ou moins pures, selon le grain et l'épaisseur (et, par suite, selon le degré de filtrage) des arènes de décomposition qui les recouvrent.

La constatation qui précède indique que, dans les roches cristallines, même détritiques, comme dans le calcaire et tous les éboulis en général, les observations de température peuvent fournir, pour le captage des sources, de précieuses indications hygiéniques sur la rapidité de transmission des pluies et par conséquent des éléments nocifs éventuellement infiltrés avec elles.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 6 avril 1908.

Institut de France. Académie des Sciences. *Rapport sur la nécessité de l'application exacte du Système métrique à toutes nos monnaies,* présenté dans la séance du 16 mars 1908, par M. Violle. Commissaires : MM. Darboux, Bouquet de la Grye, Mascart, Lippmann, Poincaré, Radau; Violle, rapporteur. (Extr. des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. CXLVI, p. 563.) Paris, Gauthier-Villars, 1908; 1 fasc. in-4°. (Tiré à 500 exemplaires.)

Axes principaux du temps de parcours, par HATON DE LA GOUPILLIÈRE, Membre de l'Institut. (Extr. du *Journal de Mathématiques pures et appliquées.*) Paris, Gauthier-Villars, s. d.; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Observatoire national astronomique, chronométrique et météorologique de Besançon; XIXe Bulletin chronométrique, année 1906-1907, publié par M. A. LEBEUF, Directeur de l'Observatoire. Besançon, J. Millot et Cie, 1908; 1 fasc. in-4°.

Statistique générale de la France. Mouvement de la population, années 1905 et 1906; t. XXXV et XXXVI. Paris, Imprimerie nationale, 1907; 1 vol. in-4°.

Annales de l'École nationale d'Agriculture de Montpellier; nouvelle série, t. VII, fasc. 4, avril 1908. Montpellier; 1 fasc. in-4°.

Prominence and coronal structure, by WILLIAM-J.-S. LOCKYER. (Extr. des *Proceedings of the Royal Society*, A, t. LXXX.) Londres, 1908; 1 fasc. in-8°.

Katalog von 10663 *Sternen zwischen* 0° *und* 50° *nördlischer Declination für das Aequinoktium* 1900, *nach den Beobachtungen am Repsold'schen Meridiankreise der königlichen Sternwarte zu Bonn, in den Jahren* 1894 *bis* 1903, von FRIEDRICH KÜSTNER, (Veröffentlichungen der königl. Sternwarte zu Bonn; n° 10.) Bonn, Friedrich Cohen, 1908; 1 vol. in-4°.

Commissão geographica e geologica do Estado de S. Paulo. *Exploracão do Rio do Peixe.* São Paulo, 1907; 1 fasc. in-f°.

La vialidad del Este de la Republica O. del Urugay, por FRANCISCO-J. ROS. Montevideo, 1907; 1 fasc. in-12.

El Cerro « Tupambay » al travès de la historia, la geografia y la cartografia, por FRANCISCO-J. ROS. Montevideo, 1907; 1 fasc. in-8°.

Théorie universelle basée sur la physique moléculaire, l'élasticité parfaite du fluide universel, par M. N. SLOMNESCO. Ploesti, 1908; 1 fasc. in-12.

The Journal of tropical veterinary Science; t. III, n° 1, 1908. Calcutta; 1 vol. in-8°.